

ANGELA CRISTINA RAIMONDI

**COMPLEXOS MACROCÍCLICOS
TETRAIMINODIFENÓLICOS DE VANÁDIO E FERRO:
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL,
ESPECTROSCÓPICA E ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química - Área de concentração: Química Inorgânica do Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

CURITIBA

2002

***Dedico esta dissertação aos meus pais,
Angelo e Maria de Lourdes, e aos meus
irmãos, Aline e Anderson.***

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes pela sua orientação, dedicação, companheirismo e amizade, desde a graduação, e por todas as oportunidades de crescimento intelectual, tão importantes para a minha formação acadêmica.

À Pr^{fa} Dr^a Jaísa Fernandes Soares, pela sua co-orientação, dedicação e paciência durante toda a graduação e pelas imensuráveis contribuições à minha formação científica.

Aos amigos do grupo de fixação de nitrogênio: Antonio, Dayane, Giovana, Juciane, Gisele, Marco, Pedro, Rúbia, Márcia, José Luis pela amizade e companheirismo.

Ao Professor G. Jeffery Leigh (University of Sussex, UK) pela importante colaboração na realização deste trabalho.

Ao Dr. Peter B. Hitchcock (University of Sussex, UK) pelas análises de difratometria de raios-X. Ao Dr. David Evans e a Senhora Elaine Barkley (Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, UK) pelas análises de Mössbauer. Ao Dr. A. Abdul Sada (School of Chemistry, Physics and Environmental Science, University of Sussex, UK) pelas análises de espectrometria de massa.

Ao Prof. Dr. Henrique E. Toma e ao Dr. Vagner R. Souza (Instituto de Química USP/SP) pelos estudos de espectroeletroquímica.

Ao Prof. Dr. Antonio S. Mangrich e ao Dr. Geraldo R. Friedermann (Laboratório de RPE, DQUI) pelas análises de RPE.

Ao Sr. Ângelo R. de Oliveira (Laboratório de Espectroscopia, DQUI-UFPR) pela análise de ^1H -RMN.

À Prof^a Dr^a Izaura H. Kuwabara e ao Prof. Dr. Flávio M. Matsumoto pela orientação durante minha permanência no programa PET-Química.

À Prof^a Dr^a Sueli M. Drechsel e ao Prof. Dr. Fernando Wypych pelas contribuições durante o exame de qualificação.

À Prof^a Dr^a Shirley Nakagaki e ao Prof. Dr. Koiti Araki pela participação da banca de arguição da defesa desta dissertação de mestrado.

Aos alunos do Laboratório de Bio-inorgânica: Renata, Maurício, Geraldo, André, Luciana, Flávio, Rodrigo, Matilte, Silvana, Clóvis, pelo coleguismo e empréstimo de material. As professoras Shirley, Sueli e Stela pelo convívio.

Aos colegas da Pós-Graduação da UFPR, especialmente aos amigos Cristiane de Ramos, Renata e Maurício, pela ótima convivência e troca de idéias.

A todos os professores da graduação e da pós-graduação do DQUI da UFPR, pelas contribuições na minha formação acadêmica e científica.

Aos meus pais pelo amor, compreensão, incentivo e confiança em todos os momentos e aos meus irmãos, parentes e amigos que estavam sempre por perto, me garantindo alegria e bom-humor nos momentos difíceis.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos durante toda a graduação e ao CNPq, pela bolsa concedida durante o mestrado.

Ao PRONEX pelo financiamento e pelo voto de confiança em nosso grupo.

A Universidade Federal do Paraná (UFPR), pelo espaço e a oportunidade e à FUNPAR pelo financiamento.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE ESQUEMAS.....	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A NITROGENASE E A FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO – UMA VISÃO HISTÓRICA	1
1.2. A ESTRUTURA E O MODO DE AÇÃO DA NITROGENASE “CLÁSSICA” DE MOLIBDÊNIO	2
1.3. AS NITROGENASES ALTERNATIVAS	6
1.4. A EFICIÊNCIA E OS PRINCIPAIS SUBSTRATOS DAS NITROGENASES	7
1.5. O MODO DE LIGAÇÃO DO N ₂ NO SÍTIO ATIVO DAS NITROGENASES.....	8
1.6. A QUÍMICA DE COMPOSTOS-MODELO APLICADA À FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO	9
1.7. OS MODELOS BIOINORGÂNICOS MAIS IMPORTANTES DESCRITOS NA LITERATURA..	10
1.8. NOSSA PROPOSTA DE TRABALHO.....	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL.....	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE.....	17
3.2. SOLVENTES.....	18
3.2.1. PURIFICAÇÃO DO ÉTER ETÍLICO	18
3.2.2. PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA.....	19
3.3. REAGENTES	19
3.4. INSTRUMENTAL	20
3.4.1. MICROANÁLISE.....	20
3.4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	21
3.4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)	21

3.4.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (¹ H-RMN)	21
3.4.5. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).....	22
3.4.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL (UV-VIS)	22
3.4.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	22
3.4.8. ESPECTROMETRIA DE MASSA (FAB ⁺)	23
3.4.9. VOLTAMETRIA CÍCLICA	23
3.4.10. ESPECTROELETROQUÍMICA (ELETRÓLISE ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL (UV-VIS).....	23
3.4.11. MAGNETOQUÍMICA.....	24
4. MATERIAIS DE PARTIDA.....	24
4.1. SÍNTESES.....	24
4.1.1. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS DE PARTIDA (1) E (2) COM O LIGANTE tidf.....	24
4.1.2. PREPARAÇÃO DO LIGANTE tadf (3).....	26
4.1.3. PREPARAÇÃO DOS SAIS DE PARTIDA DE Fe ^{II} E V ^{II}	28
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA.....	29
4.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR.....	30
4.2.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA DE [Mg ₂ (tidf)](NO ₃) ₂ •4H ₂ O (2)	31
4.2.3. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS DE Mg ₂ (tidf)](NO ₃) ₂ •4H ₂ O (2).....	33
4.2.4. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE [Pb(tidf-H ₂)](NO ₃) ₂ •3H ₂ O (1) e de tadf (3).	34
4.2.5. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO DO LIGANTE tadf (3).....	36
5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE [VO(tadf)]•H₂O (6)	38
5.1. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DE [VO(tadf)]•H₂O (6)	38
5.2. CARACTERIZAÇÃO DE [VO(tadf)]•H₂O (6)	39
5.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR.....	39
5.2.2. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	40
6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE [Fe^{II}(tidf-H₂)(CH₃OH)₂](NO₃)₂ (7) E [Fe^{II}(tidf-H₂)(H₂O)₂](ClO₄)₂•H₂O (8)	42
6.1. PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE.....	42
6.1.1. [Fe ^{II} (tidf-H ₂)(CH ₃ OH) ₂](NO ₃) ₂ (7).....	42
6.1.2. [Fe ^{II} (tidf-H ₂)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ •H ₂ O (8)	43
6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (7) E (8)	44
6.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR.....	44
6.2.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE [Fe ^{II} (tidf-H ₂)(CH ₃ OH) ₂](NO ₃) ₂ (7).....	45
6.2.3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	46
6.2.4. MAGNETOQUÍMICA DE [Fe ^{II} (tidf-H ₂)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ •H ₂ O (8).....	48
6.2.5. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE [Fe ^{II} (tidf-H ₂)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ •H ₂ O (8).....	49
6.2.6. DIAGRAMA QUALITATIVO DE ORBITAIS MOLECULARES PARA O COMPLEXO [Fe(tidf-H ₂)] ²⁺	50
6.2.7. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS DE [Fe ^{II} (tidf-H ₂)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ •H ₂ O (8).....	51
6.2.8. VOLTAMETRIA CÍCLICA DE [Fe ^{II} (tidf-H ₂)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ •H ₂ O (8)	52
6.2.9. ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DE [Fe ^{II} (tidf-H ₂)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ •H ₂ O (8).....	53

6.2.10. ESPECTRO DE MASSA (FAB ⁺) DE [Fe ^{II} (tidf-H ₂)(CH ₃ OH) ₂](NO ₃) ₂ (7).....	54
7. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE [VO(tidf)(H₂O)](BF₄)₂ (9) E [VO(tidf-H₂)](ClO₄)₂ (10).....	55
7.1. PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE.....	55
7.1.1. [VO(tidf-H ₂)(H ₂ O)](BF ₄) ₂ (9).....	55
7.1.2. [VO(tidf-H ₂)](ClO ₄) ₂ (10).....	56
7.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (9) E (10).....	56
7.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR.....	56
7.2.2. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).....	57
7.2.3. MAGNETOQUÍMICA.....	59
7.2.4. ESPECTROMETRIA DE MASSA (FAB ⁺) DE (9).....	60
7.2.5. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	60
7.2.6. TESTES DE SOLUBILIDADE.....	62
7.2.7. VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	63
7.2.8. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS.....	65
7.2.9. ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DE [VO(tidf-H ₂)(H ₂ O)](BF ₄) ₂ (9).....	68
8. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE [Fe₂(tidf)(CH₃OH)₄](ClO₄)₂ (11) E [VOFe(tidf)(CH₃CN)₂](BF₄)₂ (12).....	74
8.1. PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE.....	74
8.1.1. [Fe ₂ (tidf)(CH ₃ OH) ₄](ClO ₄) ₂ (11).....	74
8.1.2. [VOFe(tidf)(CH ₃ CN) ₂](BF ₄) ₂ (12).....	75
8.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (11) E (12).....	76
8.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR.....	76
8.2.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	77
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
10. TRABALHOS FUTUROS.....	81
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
ANEXO 1. DADOS CRISTALOGRAFÍCOS COMPLETOS PARA [Fe(tidf-H₂)(CH₃OH)₂](NO₃)₂ (7).	92
ANEXO 2. DADOS CRISTALOGRAFÍCOS COMPLETOS PARA [Fe₂(tidf)(CH₃OH)₄](ClO₄)₂ (11).	103
ANEXO 3. CÁLCULOS DE MOMENTO MAGNÉTICO EFETIVO.....	110
ANEXO 4. TABELA 13. TABELA GERAL DE DADOS REFERENTES AOS PRODUTOS (1), (2), (3), (6), (7), (8), (9) E (10).	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de microanálise dos precursores $[\text{Pb}(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) , $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2) e ligante tadf (3)	30
Tabela 2. Deslocamentos químicos (δ) do espectro de ^1H -RMN de tadf (3)	37
Tabela 3. Dados de microanálise do complexo $[\text{VO}(\text{tadf})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6)	39
Tabela 4. Dados de microanálise dos complexos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (7) e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)	43
Tabela 5. Distâncias (Å) e ângulos (graus) de ligações selecionadas para (7)	44
Tabela 6. Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura para (7)	45
Tabela 7. Dados de microanálise dos produtos (9) e (10)	57
Tabela 8. Dados de RPE de (9) , $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (10) e de outros complexos citados na literatura.	59
Tabela 9. Resumo das bandas de UV-vis de $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e suas atribuições.	72
Tabela 10. Dados de microanálise dos complexos $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (11) e $[\text{VOFe}(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ (12)	76
Tabela 11. Distâncias (Å) e ângulos (graus) de ligações selecionadas para $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (11)	78
Tabela 12. Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura para (11)	79
Tabela 13. Tabela geral de dados referentes aos produtos (1) , (2) , (3) , (6) , (7) , (8) , (9) e (10)	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Fe-proteína “desativada” (b) Fe-proteína ativada pela ligação de nucleotídeos para acoplamento com a MoFe-proteína.	3
Figura 2. Representação em diagrama de fitas da MoFe-proteína.	4
Figura 3. (a) representação do cofator FeMoco (b) representação do agregado P.	4
Figura 4. Representação em diagrama de fitas do complexo formado entre a Fe-proteína e a MoFe-proteína.	5
Figura 5. (a) Ligante macrocíclico tetraiminodifenólico (b) Ligante macrocíclico tetraaminodifenólico..	15
Figura 6. Voltamograma cíclico de $[Mg_2(tidf)](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (2) , varredura anódica, em acetonitrila $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TBABF ₄).	31
Figura 7. Voltamograma cíclico de $[Mg_2(tidf)](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (2) , varredura catódica, em acetonitrila $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TBABF ₄).	33
Figura 8. Espectro no UV-VIS de $[Mg_2(tidf)](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (2) , em metanol.....	34
Figura 9. Espectro no infravermelho de $[Pb(tidf-H_2)](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1) , em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em 1480 e 1390 cm^{-1}	35
Figura 10. Espectro no infravermelho de tadf (3) , em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em: $2815-3004$ e 1469 cm^{-1}	36
Figura 11. Espectro de RMN de tadf (3) , em CDCl ₃ . Padrão interno: (CH ₃) ₄ Si. ..	37
Figura 12. Espectro no Infravermelho de $[VO(tadf)] \cdot H_2O$ (6) , em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em: 2821 , 2356 e 1469 cm^{-1}	40
Figura 13. Representação da estrutura molecular de $[Fe^{II}(tidf-H_2)(CH_3OH)_2](NO_3)_2$ (7) . Desenho usando ORTEP-3 para Windows (elipsóides 20%).	44

- Figura 14.** (a) Espectro no Infravermelho de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**7**) e (b) de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em: 2905-2800, 1456 e 1372 cm^{-1} ... 47
- Figura 15.** Espectro de Mössbauer do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) a 77 K 49
- Figura 16.** Diagrama de OM simplificado para os complexos (**7**) e (**8**). 50
- Figura 17.** Espectro no UV-vis de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**), em acetonitrila 51
- Figura 18.** Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) $\sim 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em MeCN, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TBABF₄). Varredura inicial anódica 52
- Figura 19.** Comportamento espectral de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) (a) varredura anódica de +0,05 a +0,40 V e (b) submetido a +1,25 V; conc. $\sim 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TEAClO₄) ... 53
- Figura 20.** Espectro de Massa (FAB⁺) de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**7**). Matriz: Álcool 3-nitrobenzílico (3-NBA) 54
- Figura 21.** Atribuições dos principais picos do espectro de massa (FAB⁺) de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**7**) 55
- Figura 22.** Espectros de RPE de (a) (**9**) e (b) $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**10**), em acetonitrila à temperatura ambiente 58
- Figura 23.** Complexos contendo vanadila ligada a N₂O₂ no plano equatorial 59
- Figura 24.** Espectro de Massa (FAB⁺) obtido para $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**). Pico-base: $m/z = 470$, Int. = 559360. Matriz: Álcool 3-nitrobenzílico.. 60
- Figura 25.** Espectros no infravermelho de (a) $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) e (b) $[\text{VO}(\text{tidf})](\text{ClO}_4)_2$ (**10**), em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em 1460/1454 e 1360/1376 cm^{-1} 62
- Figura 26.** Voltamograma cíclico $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**), $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TEAClO₄). Varredura inicial anódica. (b) Gráfico $I_{\text{pc}} \times v^{1/2}$ 64

- Figura 27.** Voltamograma cíclico de $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (**a**) e de $[\text{VO}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) (**b**), varredura catódica. Em acetonitrila, conc. $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TBABF_4).....65
- Figura 28.** Voltamograma cíclico $[\text{VO}(\text{tidf})](\text{ClO}_4)_2$ (**10**), conc. $\sim 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TEAClO_4). Varredura inicial anódica.....65
- Figura 29.** (**a**), (**b**), (**c**) Espectros no UV-vis de $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) e (**d**) de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, todos em acetonitrila.....66
- Figura 30.** Espectro no UV-vis de $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**10**), todos em acetonitrila.....67
- Figura 31.** Espectroeletroquímica do complexo $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) com varredura anódica de (**a**) + 0,60 a + 0,90 V e (**b**) + 0,91 a + 0,98 V.....69
- Figura 32.** Espectroeletroquímica do complexo $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) com varredura catódica de + 0,90 a + 0,10 V.70
- Figura 33.** Estrutura do ligante L em $[\text{FePb}(\text{L})(\text{NCS})(\text{dmf})(\text{ClO}_4)]$71
- Figura 34.** Espectroeletroquímica do complexo $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) com varredura catódica de 0,0 a - 1,31 V...71
- Figura 35.** Espectro no infravermelho de $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**), em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em 2923, 2850 e 2360 cm^{-1}73
- Figura 36.** Complexos (**a**) $[\text{Cu}_2(\text{tidf})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (**b**) $[\text{Cu}_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$74
- Figura 37.** Representação da estrutura molecular de $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**11**). Desenho usando ORTEP-3 para Windows (elipsóides 20%).. ..80

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Estruturas das prováveis espécies polinucleares formadas nos sistemas de Shilov.	11
Esquema 2. Síntese de amônia envolvendo os complexos descritos por Hidai e colaboradores.	13
Esquema 3. Síntese "template" do complexo de partida $[\text{Pb}(\text{tidf-H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1)	26
Esquema 4. Síntese "template" do complexo de partida $\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2).....	27
Esquema 5. Preparação do ligante tadf (3).	28
Esquema 6. Síntese do ligante tidf livre. ..	30
Esquema 7. Atribuição da oxidação do ligante macrocíclico tidf.	32
Esquema 8. Atribuição da redução do ligante macrocíclico tidf.. ..	34
Esquema 9. Síntese do complexo $[\text{VO}(\text{tadf})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	40
Esquema 10. Fluxograma da síntese do ligante macrocíclico tadf..	42
Esquema 11. Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (7).....	44
Esquema 12. Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8).. ..	44
Esquema 13. Proposta para formação do produto $[\text{VO}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (9).	75
Esquema 14. Efeito de vizinhança esperado para complexos macrocíclicos binucleares com N_2 e H_2 coordenados a metais adjacentes.....	85
Esquema 15. Complexos macrocíclico binucleares ligados em ponte por N_2	86
Esquema 16. Supramolécula análoga aos cofatores FeMoco e FeVco.	86

RESUMO

O interesse em sistemas químicos capazes de reproduzir a função biológica das enzimas capazes de fixar o nitrogênio do ar, as nitrogenases, tem estimulado estudos de modelos funcionais e/ou estruturais dos sítios ativos destas enzimas. Sabe-se que centros poli(hetero)metálicos de baixo estado de oxidação (molibdênio e ferro; vanádio e ferro) estão presentes nestes sítios ativos. A escolha de ligantes macrocíclicos capazes de acomodar dois centros metálicos unidos por pontes fenolatos, como o ligante tetraiminodifenólico (tidf), mostrou ser uma opção interessante para a obtenção de complexos macrocíclicos heterobinucleares. O início do trabalho envolveu sínteses do ligante tidf através de reações “*template*” envolvendo sais de chumbo(II) ou magnésio(II), resultando nos materiais de partida $[\text{Pb}(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) e $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**). A redução de (**1**) com NaBH_4 , seguida de desmetalização, originou o ligante tetraaminodifenólico (tadf) (**3**), entretanto, as várias etapas de síntese e os baixos rendimentos de tadf nos levaram a concentrar nossos estudos com o ligante tidf. As sínteses e operações envolvendo os produtos contendo Fe^{II} e/ou V^{II} foram conduzidas sob atmosfera de N_2 (pureza 99,999%) ou sob vácuo de 10^{-4} Torr, utilizando técnicas de Schlenk ou em “glove-box” ($[\text{O}_2] \approx 0,1$ ppm). Os complexos $[\text{Fe}(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**7**) e $[\text{Fe}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) foram obtidos através de reações de transmetalização dos complexos (**1**) e (**2**) com FeCl_2 e $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**4**), respectivamente. O produto (**7**) foi obtido como cristais adequados à análise por difratometria de raios-X. Espectroscopia Mössbauer e magnetoquímica revelaram que os centros de ferro nestes complexos correspondem a Fe^{II} spin alto, com $\mu_{\text{ef}} = 5,72 \mu_{\text{B}}$ ($S = 3/2$). A voltametria cíclica apresentou um par de ondas com $E_{\text{pa}} = 0,28$ V vs Ag/AgNO_3 com $\Delta E_{\text{p}} = 100$ mV, atribuídas a um processo monoeletrônico $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ *quasi-reversível*. Os complexos $[\text{VO}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) e $[\text{VO}(\text{tidf})](\text{ClO}_4)_2$ (**10**) foram obtidos por reações de transmetalização do produto (**2**) com $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ (**5**) e $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, respectivamente. Nas sínteses do produto (**9**), todas as tentativas de obtenção de um complexo contendo vanádio(II) levaram à formação de complexos contendo vanadila ($\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$), num processo em que se postula uma redução das iminas ligadas ao vanádio a aminas. Os compostos (**9**) e (**10**) apresentam uma pequena diferença entre seus valores de potenciais de pico anódicos: 0,82 V (**9**) e 0,88 V (**10**) vs Ag/AgNO_3 , atribuídos à oxidação monoeletrônica reversível $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}\text{O}_2^+$. Os valores de momento magnético efetivo obtidos foram de $1,78 \mu_{\text{B}}$ (**9**) e $1,72 \mu_{\text{B}}$ (**10**) ($S = 1/2$). Os compostos (**7**) e (**9**) também foram caracterizados por espectroscopia de absorção no UV-visível e no infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica, espectrometria de massa e espectroeletrólise. Os complexos binucleares $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**11**) e $[\text{VOFe}(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ (**12**) foram obtidos, sob a forma de cristais, através de reações de metalização dos mononucleares (**8**) e (**9**) com $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$. Entretanto, somente a estrutura de (**11**) foi resolvida a tempo de ser incluída neste trabalho. Ainda aguardamos a resolução da estrutura do produto (**12**).

ABSTRACT

Interest in the chemistry of low valent complexes containing molybdenum, vanadium and iron has been increased due the occurrence of those metals in the poli(hetero)nuclear active site of nitrogenases, enzymes that catalyze the reduction of dinitrogen. The challenge of preparing model complexes capable of mimetizing the function of nitrogenases encouraged us to choose macrocyclic ligands that can bind two metal ions, bridged by phenolates, as does the tetraiminediphenolic ligand (tidf). We prepared tidf through template reactions using lead(II) and magnesium(II) salts, producing the starting materials $[\text{Pb}(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**). The chemical reduction of (**1**) with NaBH_4 , followed by demetallation, resulted the tetraaminediphenolic ligand (tadf). However, the high number of synthetic steps and low yields guided us to focus on the tidf ligand. All operations involving materials containing Fe^{II} and/or V^{II} were carried out under N_2 (99,999%) atmosphere or 10^{-4} Torr vacuum, employing Schlenk apparatus or glove-box ($[\text{O}_2] \approx 0,1$ ppm). The complexes $\text{Fe}(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**7**) and $[\text{Fe}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) were prepared through transmetallation reactions of (**1**) and (**2**) with FeCl_2 and $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**4**), respectively. The product (**7**) appeared as suitable crystals for X-ray diffratometry analysis. Mössbauer spectroscopy and magnetochemistry revealed a high spin Fe^{II} , with $\mu_{\text{ef}} = 5,72 \mu_{\text{B}}$ ($S = 3/2$). Cyclic voltametry presented one wave pair with $E_{\text{pa}} = 0,28 \text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 and $\Delta E_{\text{p}} = 100 \text{ mV}$, attributed to the quasi-reversible monoelectronic process $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. The complexes $[\text{VO}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) and $[\text{VO}(\text{tidf})](\text{ClO}_4)_2$ (**10**) were obtained by transmetallation of (**2**) with $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ (**5**) and $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, respectively. All our attempts to prepare a vanadium(II) complex with tidf led, instead, to the oxovanadium(IV) complex through a sequence of reductions of two imine functions. The compounds (**9**) and (**10**) show a small difference between their E_{pa} values, $0,82 \text{ V}$ (**9**) e $0,88 \text{ V}$ (**10**) vs Ag/AgNO_3 , assigned to the monoelectronic reversible oxidation $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}\text{O}_2$. Effective magnetic moment found for these products were $1,78 \mu_{\text{B}}$ (**9**) and $1,72 \mu_{\text{B}}$ (**10**) ($S = 1/2$). Also (**7**) and (**9**) were characterized by UV-visible, infrared and epr spectrocopies as well as by mass spectrometry (FAB) and spectroelectrochemistry. The binuclear complexes $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**11**) and $[\text{VOFe}(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ (**12**) were obtained as monocrystals by the metallation of the mononuclear complexes (**7**) and (**8**) with $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$. The x-ray crystal structure of (**11**) was presented in this work and we are currently solving the structure of (**12**).

1. INTRODUÇÃO

1.1. A NITROGENASE E A FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO UMA VISÃO HISTÓRICA

O nitrogênio molecular (N_2) é a forma mais abundante do elemento no planeta, tornando-se uma fonte atrativa para a obtenção de compostos nitrogenados necessários na indústria, como a amônia, empregada na produção industrial de fertilizantes, explosivos, plásticos, entre outras aplicações.

Em 1886¹ provou-se empiricamente a fixação biológica de nitrogênio, ou seja, a conversão de nitrogênio gasoso em outras espécies químicas nitrogenadas promovida por alguns organismos denominados diazótrofos, que empregam o nitrogênio fixado na biossíntese de proteínas e ácidos nucleicos². Não muito tempo depois, em 1913, Haber e Bosch implantaram um processo industrial capaz de converter o N_2 gasoso em amônia. Este processo de fixação química de nitrogênio emprega ferro metálico como catalisador e depende de altas temperaturas ($\approx 500^\circ C$) e pressões (200-600 atm) para combinar N_2 e H_2 para produzir amônia em grande escala³. As condições drásticas e a necessidade de um catalisador no processo Haber-Bosch são exigidas devido à alta estabilidade da molécula de N_2 em condições ambientes. Apesar da reação envolvida ser exotérmica e termodinamicamente favorecida, a quebra da ligação $N\equiv N$ requer uma energia de ativação bastante alta (1035 kJ/mol)⁴.

As condições amenas presentes na fixação biológica, em contraste às empregadas no processo Haber-Bosch, estimularam estudos em busca do agente biológico responsável pela catálise da ativação e fixação do nitrogênio⁵. No período de 1930-1936 Bortels⁶ descreveu que o molibdênio e, numa menor extensão o vanádio, eram necessários para estimular o crescimento e a fixação de nitrogênio de bactérias do solo. O conjunto de enzimas responsável pela fixação de N₂ em meio biológico foi denominado *nitrogenase*. A primeira preparação reprodutível de extratos livres de células ativos na catálise da redução de N₂, em 1960, e a preparação do primeiro complexo de metal de transição com nitrogênio coordenado, em 1965, estimularam químicos e bioquímicos na busca do mecanismo da fixação biológica de nitrogênio^{1,7}.

As descobertas que se seguiram revelaram que, independente do tipo de organismo fixador de nitrogênio do qual são isoladas, as nitrogenases são enzimas compostas por duas metaloproteínas, as quais possuem propriedades e requerimentos similares para atividade, como a ausência de dioxigênio, uma fonte de redutores de baixo potencial ($E_{1/2} \approx -0,45$ V) e a hidrólise de MgATP (ATP = adenosina 5'-trifosfato).

1.2. A ESTRUTURA E O MODO DE AÇÃO DA NITROGENASE “CLÁSSICA” DE MOLIBDÊNIO

Em 1985 estudos bioquímicos demonstraram que a nitrogenase de molibdênio consiste de uma ferro-proteína (Fe-proteína) e de uma molibdênio-ferro-proteína (MoFe-proteína). A Fe-proteína funciona como doadora de

elétrons para a MoFe-proteína (que contém o cofator da enzima, FeMoco), num processo dependente de MgATP. A determinação da estrutura cristalográfica da MoFe-proteína permitiu uma visão mais detalhada da constituição da enzima e de seu provável sítio ativo, além de fornecer mais elementos para o estudo mecanístico da catálise de redução do N_2 ^{4,8}. A Fe-proteína é um dímero de duas subunidades idênticas, com uma massa molecular total de ~60 kDa. As duas subunidades estão conectadas covalentemente por um agregado [4Fe-4S], e contém, cada uma, um sítio de ligação de nucleotídeos (MgATP e MgADP). Aparentemente existe uma modulação alostérica no acoplamento da ligação de nucleotídeo e o comportamento redox do agregado metálico, envolvendo dois (ou mais) estados conformacionais da Fe-proteína (**Figura 1**)^{4,8}.

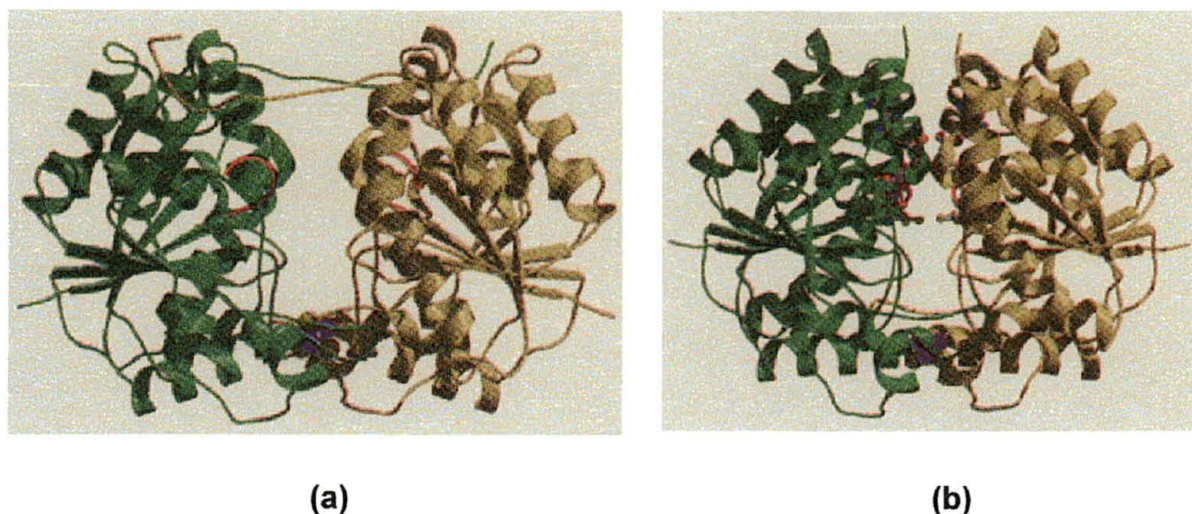


Figura 1. (a) Fe-proteína “desativada” (b) Fe-proteína ativada pela ligação de nucleotídeos para acoplamento com a MoFe-proteína^{4b}.

A MoFe-proteína existe como um tetrâmero $\alpha_2\beta_2$ com uma massa molecular total de ~240 kDa e possui quatro centros redox (**Figura 2**): dois

cofatores FeMoco localizados nas subunidades α (alojados a ~ 10 Å sob a superfície da proteína) (**Figura 3 (a)**) e dois agregados P, constituídos por dois cubanos $[4\text{Fe}-4\text{S}]$ ligados em ponte, situados na interface das subunidades α e β e também a cerca de 10 Å abaixo da superfície da proteína (**Figura 3 (b)**)⁸.

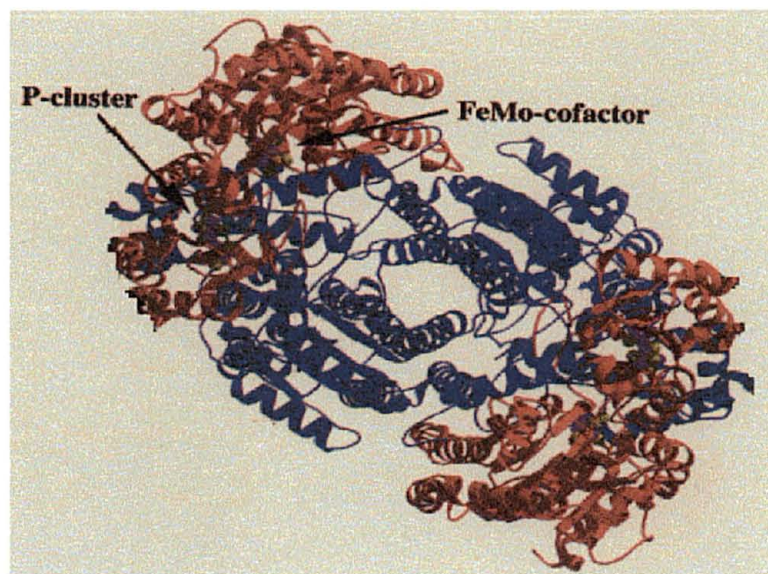


Figura 2. Representação em diagrama de fitas da MoFe-proteína⁸.

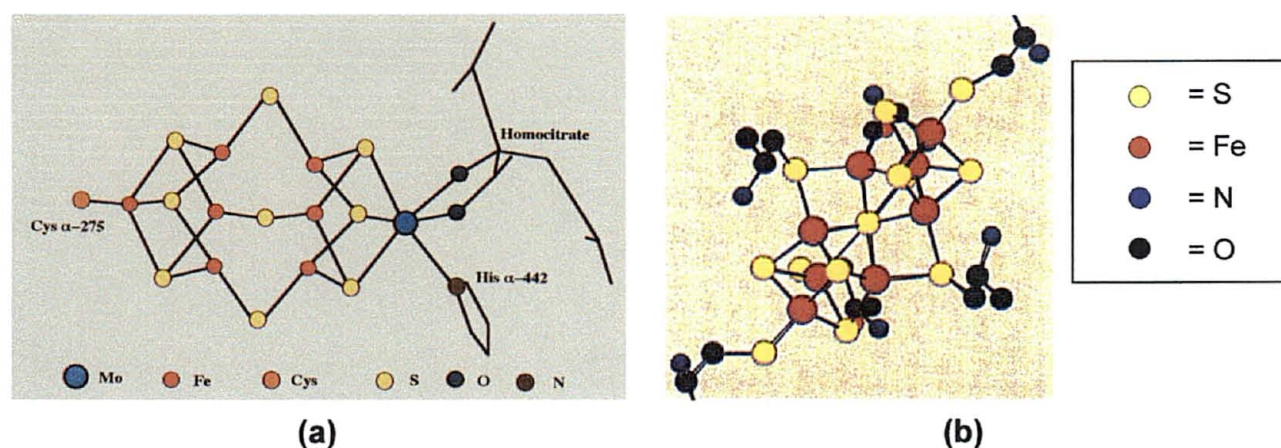


Figura 3. (a) representação do cofator FeMoco (b) representação do agregado P⁸.

A formação do complexo entre a Fe-proteína e a MoFe-proteína (**Figura 4**) é uma etapa essencial à catálise de reações realizadas pela nitrogenase.

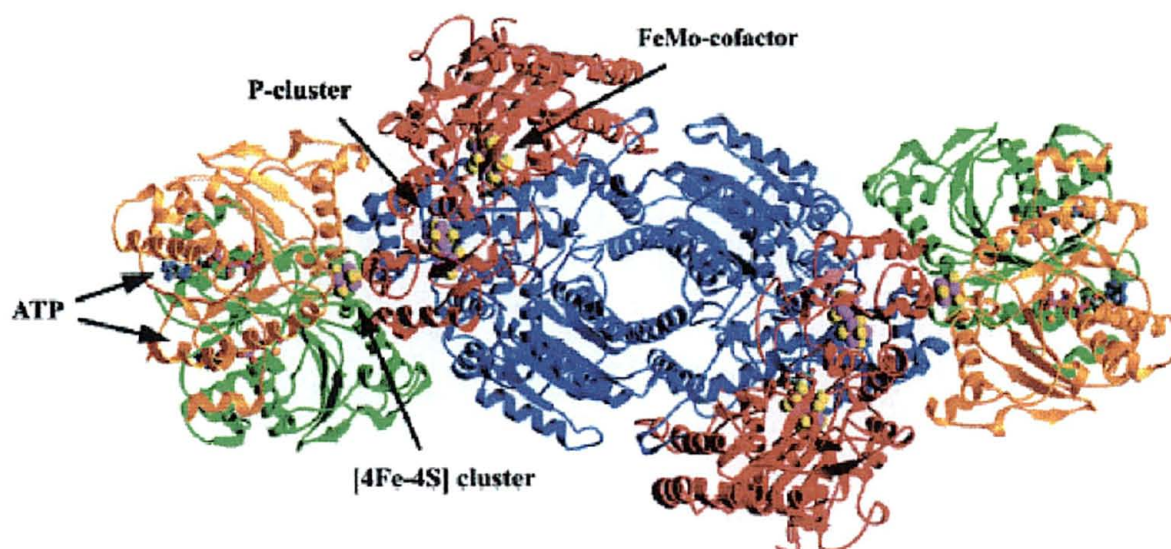
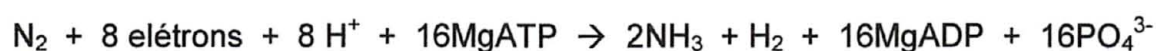


Figura 4. Representação em diagrama de fitas do complexo formado entre a Fe-proteína e a MoFe-proteína^{4b}.

De acordo com a literatura, a redução biológica de N_2 processa-se em três etapas⁴: 1) a redução da Fe-proteína por ferredoxinas ou flavodoxinas, 2) a transferência eletrônica da Fe-proteína para a Mo-Fe proteína, (um processo multieletrônico em que um elétron é transferido de cada vez) acoplada à hidrólise de até duas moléculas de ATP por elétron transferido^{4,9}, e 3) a redução propriamente dita do substrato no sítio ativo da MoFe-proteína.

Sob condições ótimas, a redução de N_2 catalisada pela nitrogenase de molibdênio pode ser representada pela equação:¹⁰



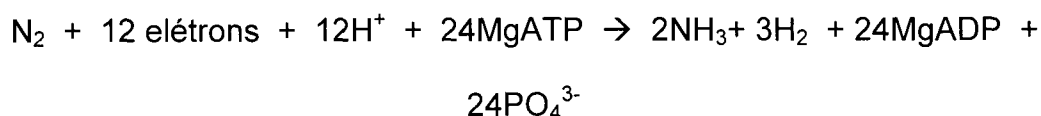
1.3. AS NITROGENASES ALTERNATIVAS

Ainda na década de 80 descobriu-se que várias classes de bactérias são capazes de fixar nitrogênio em condições de deficiência de molibdênio, utilizando sistemas enzimáticos alternativos, como a nitrogenase de vanádio e ferro (nitrogenase VFe), ou a que contém apenas ferro como metal de transição (nitrogenase Fe), contrariando as considerações históricas sobre a importância essencial do molibdênio para o funcionamento da nitrogenase¹¹.

Os tipos de centros redox presentes na nitrogenase de vanádio foram investigados por EPR, MCD, Mössbauer e espectroscopias de absorção de raios-X, como EXAFS, mas não se conseguiu ainda obter estruturas de raios-X de cristal desta e da nitrogenase contendo apenas ferro⁸. Enquanto a estrutura cristalina da nitrogenase de molibdênio ainda não tinha sido determinada, estudos de EXAFS forneceram importantes detalhes sobre o ambiente químico do molibdênio na Mo-proteína. As atribuições baseadas nesta técnica foram confirmadas pela estrutura de raios-X de cristal da nitrogenase de molibdênio⁴. Estudos de EXAFS foram empregados em investigações sobre o ambiente químico do vanádio na nitrogenase de vanádio, por ser uma análise poderosa quando aplicada a proteínas onde os centros metálicos estão num único ambiente químico. Investigações deste tipo tornam-se mais difíceis quando o metal está presente em diferentes ambientes, como é o caso do ferro nas nitrogenases. Nas três classes de enzima (Mo, V ou Fe) observa-se a conservação dos resíduos de aminoácidos aos quais se ligam os centros metálicos. Esta constatação é uma forte indicação para a presença de centros redox homólogos nas MoFe e VFe-proteínas.

Na nitrogenase de vanádio, em que a V-proteína contém vanádio no lugar do molibdênio, observa-se um terceiro tipo de subunidade além de α e β ; a subunidade δ é componente essencial para estabilizar a estrutura quaternária hexamérica $\alpha_2\beta_2\delta_2$. Dados espectroscópicos indicam V^{II} ou V^{IV} numa coordenação octaédrica distorcida no cofator FeVco^{8,12,13}.

A estequiometria total da protonação redutiva do N_2 catalisada pela nitrogenase de vanádio pode ser representada da seguinte forma¹³:



1.4. A EFICIÊNCIA E OS PRINCIPAIS SUBSTRATOS DAS NITROGENASES

Além do N_2 , íons hidrogênio também são reduzidos no sítio ativo das nitrogenases, promovendo a produção de H_2 . Esta atividade intrínseca de hidrogenase faz com que cerca de 25% dos elétrons disponíveis para a redução do nitrogênio sejam utilizados na redução de H^+ na nitrogenase de molibdênio, enquanto 50% do fluxo de elétrons são utilizados para este fim na nitrogenase de vanádio^{11,13}. Outros substratos como alcinos, nitrilas, azotetos, isonitrilas e óxido nitroso também são reduzidos pela nitrogenase^{14,15}. Henderson apresentou uma revisão sobre hidreto complexos de molibdênio(0) como $[MoH_4(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$ e $[MoH_4(PMePh_2)_4]$, em estudos de reatividade envolvendo a protonação de hidrocarbonetos insaturados de cadeia curta¹⁵. Complexos como o $[FeH(H_2)(dmpe)_2]^+$ ¹⁶ ($dmpe = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$)

também foram utilizados em investigações mecanísticas do funcionamento das nitrogenases.

1.5. O MODO DE LIGAÇÃO DO N₂ NO SÍTIO ATIVO DAS NITROGENASES

Apesar do grande avanço nos estudos das nitrogenase após a determinação da estrutura da nitrogenase de molibdênio, ainda existem muitas dúvidas sobre o mecanismo de atuação da metaloproteína. O modo eficiente com que a enzima controla o fluxo de íons hidrogênio e de elétrons de forma catalítica ainda é alvo de várias especulações e hipóteses. Outra questão situa-se no modo com que o N₂ se liga ao cofator da nitrogenase. Também não se tem a resposta para esta questão, mas duas hipóteses são consideradas: uma ligação via átomo de molibdênio, apesar deste apresentar uma esfera de coordenação aparentemente saturada, ou a ligação a um ou mais átomos de ferro no cofator FeMoco. Esta última é justificada pelo fato de que o ferro encontra-se presente em todos os tipos de nitrogenase. Além disso, a geometria trigonal não usual apresentada pelos seis sítios de ferro centrais no cofator FeMoco induz a idéia de que esta insaturação na esfera de coordenação poderia ser relevante para a ligação de substratos e outros ligantes^{3,12,17}. Entretanto, ainda é grande a incerteza quanto a validade destas considerações e a resposta para o modo de coordenação e para o mecanismo da redução biológica do N₂.

1.6. A QUÍMICA DE COMPOSTOS-MODELO APLICADA À FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO

A obtenção de sistemas que promovam a conversão de dinitrogênio em amônia sob condições similares às da fixação biológica de N_2 e, portanto, mais efetivas e menos drásticas que as do processo Haber-Bosch é uma meta perseguida pelos químicos sintéticos interessados no assunto.

Devido ao alto grau de complexidade estrutural da nitrogenase, e ao fato de que a integridade desta estrutura assegura a atividade catalítica da enzima (cofatores isolados não catalisam a redução de N_2)¹⁸, a grande maioria dos estudos concentra-se em modelos funcionais (e não estruturais) da metaloproteína, basicamente complexos de metais de transição de baixa massa molar^{19,20,21}. A necessidade de íons de metal de transição na fixação de nitrogênio sugeriu que complexos metálicos contendo dinitrogênio, análogos aos complexos carbonilo já conhecidos (CO e N_2 são isoeletrônicos), fossem bons modelos. Em 1965, Allen e Senoff²², sintetizaram o primeiro complexo de dinitrogênio, $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$. Grande parte dos compostos-modelo descritos ao longo dos anos compõem basicamente três classes: a maior delas é constituída por complexos que contém N_2 ligado ao metal na forma terminal ($M-N_2$), em que o comprimento da ligação N-N não é muito maior que o da molécula livre e há pequena evidência de ativação. A segunda classe contém N_2 terminal, mas ligando dois átomos metálicos em ponte, com distâncias N-N muito próximas às do N_2 livre ($M \leftarrow N \equiv N \rightarrow M$). A terceira grande classe também contém N_2 ligado em ponte, mas neste caso, a distância N-N é consideravelmente maior que a da forma livre ($M=N-N=M$). O objetivo final é

ativar a molécula de nitrogênio. Exemplos de complexos que apresentam esta transição foram apresentados por Laplaza e Cummins,¹⁹ onde observou-se a formação de fragmentos $M\equiv N$.

Apesar da possibilidade de síntese de compostos contendo N_2 coordenado, há uma enorme dificuldade em garantir uma natureza catalítica ao processo de redução. Numa seqüência de protonações do tipo $M\leftarrow N_2$, $M-N=N-H$, $M=N-NH_2$, $M\equiv N-NH_3$ ⁷, o principal obstáculo é manter um fluxo contínuo de seis elétrons originados do metal, provocando sua oxidação, acoplado ao fornecimento de íons H^+ , assegurando a integridade da ligação $M-N_2$, a estabilidade de espécies intermediárias e a regeneração do metal à sua forma reduzida no final do processo. Apesar de se poder manter um suprimento de íons hidrogênio através de um ácido mineral, nenhum sistema-modelo descrito até hoje apresentou este tipo de propriedade de forma catalítica. Pelo contrário, a grande maioria dos sistemas-modelo age de forma estequiométrica e não cíclica.

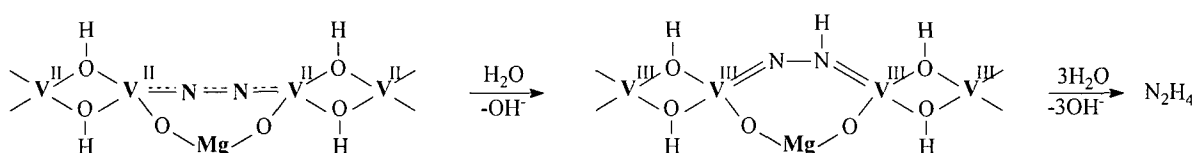
1.7. MODELOS BIOINORGÂNICOS MAIS IMPORTANTES DESCRITOS NA LITERATURA

A polinuclearidade e o baixo estado de oxidação dos metais no sítio ativo da nitrogenase parecem ser fatores importantes no processo de ativação e redução do dinitrogênio²³. O aglomerado metálico funciona aparentemente como uma fonte de elétrons onde os metais interagem através de ligações em ponte.

Com o propósito de estudar a reatividade de complexos poli(hetero)nucleares frente ao N_2 , ou simplesmente obter precursores para tais compostos, vários complexos-modelo de molibdênio^{10,16,19}, vanádio(II) e (III)^{23,24,25,26}, além de ferro(II)^{27,28} e outros metais, como tungstênio, rutênio, ósmio, cobalto e ouro^{28,29} foram sintetizados.

Laplaza e Cummins¹⁹ descreveram a síntese em que o complexo $\{Mo[NBu^t(C_6H_3Me_2)]_3\}$ quebra a tripla ligação do N_2 , formando um nitreto complexo, $\{N\equiv Mo[NBu^t(C_6H_3Me_2)]_3\}$. Para este sistema, supõe-se que a quebra da ligação tripla se dê pela formação de uma ligação em ponte do N_2 a dois centros de molibdênio.

Shilov e colaboradores^{24,26} desenvolveram sistemas particularmente interessantes, que fixam N_2 cataliticamente utilizando hidróxidos de Mo^{II} , V^{II} , Ti^{II} , Nb^{III} e Ta^{III} , em misturas água/metanol e condições amenas de pressão, a temperaturas altas ou baixas. Um exemplo destes sistemas está representado no **Esquema 1**. Os sistemas ainda não foram caracterizados completamente, mas sabe-se que os produtos da reação são hidrazina e/ou amônia e que espécies metálicas polinucleares são provavelmente formadas no processo de redução.



Esquema 1. Estruturas das prováveis espécies polinucleares formadas nos sistemas de Shilov²⁴.

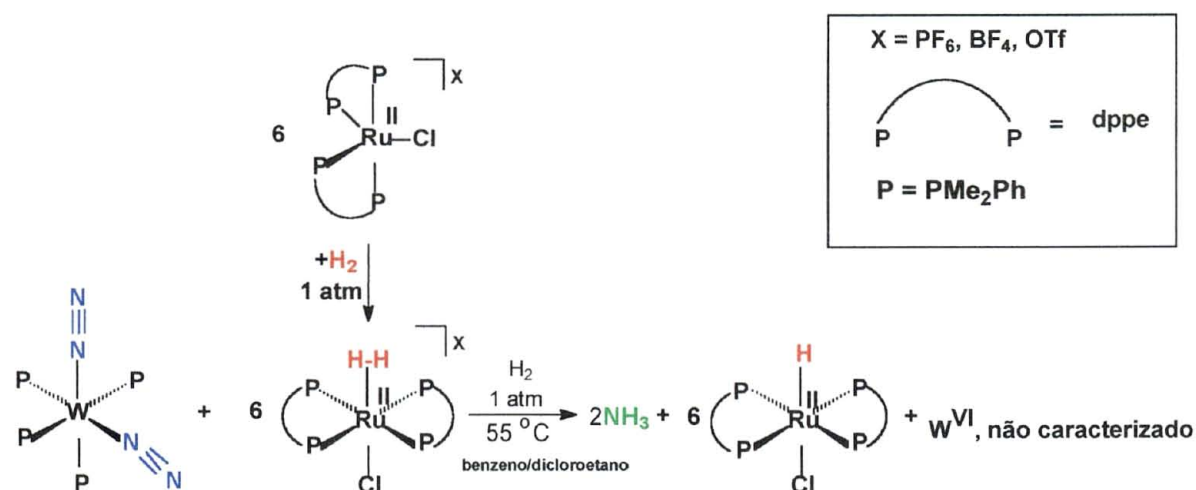
Ferguson e colaboradores²³ obtiveram amônia e hidrazina a partir da protonação do complexo binuclear $[(\text{Mes})_3\text{V}(\mu\text{-N}_2)\text{V}(\text{Mes})_3]^+$, Mes = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

Gambarota²⁵ isolou o primeiro composto de vanádio contendo N_2 coordenado, $\{[2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{VPy}]_2(\mu\text{-N}_2)\}$ pela reação entre $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$ (tmeda = *N,N,N',N'*-tetrametiletenodiamina) e $2\text{-Li}(\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$, na presença de piridina, confirmando que vanádio(II) é suficientemente reativo para interagir com N_2 .

Pickett²⁰ descreveu a redução de N_2 a partir do $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$, em meio alcoólico (metanol, etanol ou isopropanol) e sob condições amenas, gerando amônia e um nitreto complexo.

O desenvolvimento de complexos como $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ e $[\text{ZrHCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ^{28a} capazes de agir como fontes de hidrogênio para protonar o N_2 , ao invés de um ácido mineral que era empregado nos sistemas descritos anteriormente, é uma estratégia bastante interessante e relativamente recente¹⁵. As dificuldades nas sínteses destes tipos de compostos foram significativamente superadas quando Nishibayashi e colaboradores³⁰ descobriram que o complexo $[\text{RuCl}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$ reage reversivelmente com H_2 , produzindo o complexo $[\text{RuCl}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$. Hidai e colaboradores²⁸ investigaram a reatividade do N_2 coordenado a metais em complexos do tipo $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{L})_4]$ (M = Mo ou W e L = fosfina terciária). O tratamento de *cis*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ com excesso de *trans*- $[\text{RuCl}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{difosfina})_2]^+$ sob atmosfera de H_2 (1 atm) e condições controladas de temperatura (55°C) chega a rendimentos totais acima de 70%

de amônia, e traços de hidrazina, dependendo da difosfina utilizada e do contra-íon do complexo de diidrogênio (**Esquema 2**).



Esquema 2. Síntese de amônia envolvendo os complexos descritos por Hidai e colaboradores^{28b}.

Como pode ser observado no **Esquema 2**, nestes sistemas apenas um íon hidrogênio, formado pela clivagem heterolítica da molécula de H_2 coordenada ao rutênio, é utilizado para formar a ligação N-H, de forma que são necessários um mínimo de três equivalentes do complexo de diidrogênio para formar um equivalente de amônia. O hidreto remanescente não é utilizado para formar uma nova ligação N-H. Além disso, todos os elétrons requeridos para a formação de NH_3 são fornecidos pelo tungstênio metálico, que não é regenerado após sua oxidação a W^{VI} . Leigh e colaboradores também realizaram estudos cinéticos com complexos deste tipo contendo Fe, Ru e Os¹⁶. Estes estudos envolvem reações de substituição de diidrogênio e dinitrogênio em complexos do tipo $[\text{FeH}(\text{L})(\text{difosfina})_2]^+$ ($\text{L} = \text{H}_2$ ou N_2) (difosfina = $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{Et}$ ou Me) ou $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2)_3$ ($\text{R}' = \text{Me}$ ou Ph) por

ligantes L' (MeCN, PhCN ou Cl^-), em acetona ou thf. A determinação dos parâmetros de ativação levaram a uma proposta mecanística para estas reações, em que as perdas de H_2/N_2 pelo diidrogênio/dinitrogênio complexo é determinante na velocidade do processo, seguida pela rápida coordenação de L' .

1.8. NOSSA PROPOSTA DE TRABALHO

Apesar dos fatores limitantes, sistemas como os de Hidai²⁸ apresentam-se como uma estratégia interessante em estudos de reatividade de complexos de metais de transição na redução de N_2 e de outros substratos. Estudos como este levantam a questão do H_2 como a fonte de elétrons para a redução biológica de N_2 . Ao mesmo tempo, aproximam a química dos complexos de dinitrogênio da catálise Haber-Bosch.

O desenvolvimento de sistemas binucleares contendo N_2 e H_2 coordenados a sítios metálicos vizinhos em baixo estado de oxidação e que atuem de forma semelhante aos compostos de Hidai, podem levar a um aumento na eficiência das reações de protonação de N_2 . Efeitos de vizinhança poderiam aumentar a velocidade de reação, a eficiência da transferência de elétrons e um eventual aproveitamento total dos equivalentes de íons hidrogênio para a formação das ligações N-H.

Dentro deste contexto, preparamos novos complexos binucleares usando o ligante macrocíclico tetraaminodifenólico 25,26-dihidroxi-11,23-dimetil-3,7,15,19-tetraaminotriciclo[19,3,1,1]hexacosa1(25),2,7,9(26),10,12,14,19,21,23-decaeno^{32a}, abreviado como tidf e apresentado na **Figura 5a**. Este ligante

foi originalmente descrito por Robson³¹ e é capaz de coordenar metais como cobre(II), níquel(II), cobalto(II), ferro(II), manganês(II) e zinco(II)^{32,33}, podendo originar complexos tanto mono- como binucleares. Também existem vários estudos envolvendo o análogo saturado deste ligante, o macrocíclico tetraaminodifenólico 25,26-dihidroxi-11,23-dimetil-3,7,15,19-tetraaminotriciclo [19,3,1,1] hexacosa-1 (25),2,7,9 (26),10,12,14, 19,21,23-decaeno (**Figura 5b**)^{32a,33,34}, abreviado como tadf.

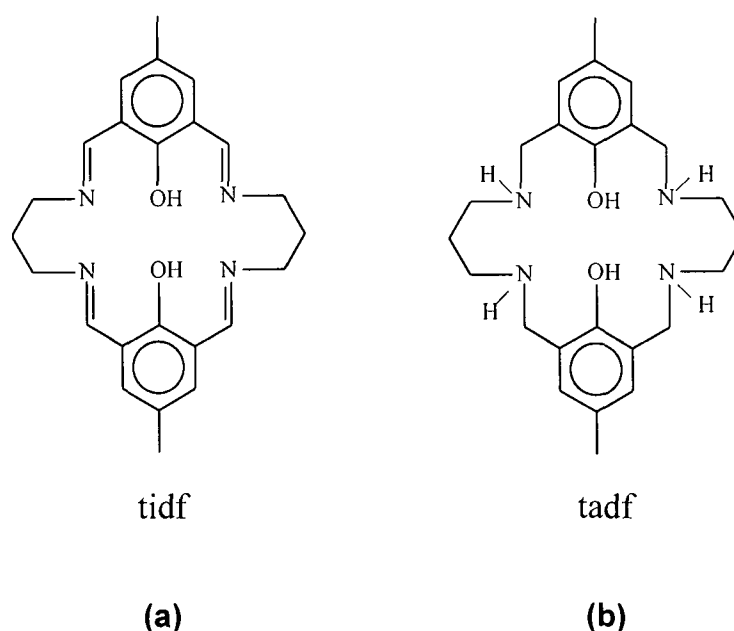


Figura 5. (a) Ligante macrocíclico tetraiminodifenólico (b) Ligante macrocíclico tetraaminodifenólico.

Macrocíclicos são ligantes auxiliares adequados para estudos de reatividade porque bloqueiam as posições equatoriais, deixando livres as posições axiais para a coordenação por moléculas de interesse, como N_2 , acetileno, ciclopropeno (substratos típicos da nitrogenase) e H_2 . A vizinhança entre os centros metálicos, que são ligados por pontes fenolato, também é uma característica interessante para a síntese de novos compostos-modelo.

A desprotonação destes ligantes tetraaza geram diânions e, no caso do ligante insaturado tidf, a formação de complexos mononucleares com metais de carga (2+) normalmente resulta na protonação das iminas não coordenadas, mantendo a carga (2+) do metalocomplexo. Nos complexos em que as iminas estiverem protonadas abreviaremos o ligante como tidf-H₂.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Preparar complexos macrocíclicos mono- e binucleares contendo ferro(II) e vanádio(II) utilizando os ligantes *N,O*-doadores tetraiminodifenólico (tidf) e tetraaminodifenólico (tadf).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de complexos mononucleares do tipo $[M^{II}(\text{tidf})(\text{solv})_2](X)_2$ ($M = \text{Fe}$ ou V , solv = solvente, $X = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- ou BF_4^-) como precursores de complexos binucleares do tipo $[M^{II}M^{III}(\text{tidf})(\text{solv})_{1-4}](X)_2$ ($M = \text{Fe}$ e $M' = \text{V}$, ou $M = M' = \text{Fe}$ ou V , $X = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- ou BF_4^-).
- Preparação do ligante tetraaminodifenólico (tadf), a partir da síntese e redução do ligante tetraiminodifenólico (tidf), e síntese do complexo mononuclear $[\text{VO}(\text{tadf})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, através de procedimento descrito na literatura. Esta etapa foi importante para a verificação da nossa condição de trabalho e otimização da metodologia de síntese.

- Caracterização dos produtos por técnicas espectroscópicas: absorção na região do infravermelho (FT-IR), absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e Mössbauer.
- Caracterização dos produtos por análise elementar (C, H, N), espectrometria de massa (FAB^+), voltametria cíclica, espectroeletroquímica e magnetoquímica.
- Determinação das estruturas dos produtos por difratometria de raios-X de monocristal.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

As sínteses e operações envolvendo os produtos contendo ferro(II) e/ou vanádio(II) foram conduzidas sob atmosfera de N_2 (pureza 99,999%, White Martins) ou sob vácuo de 10^{-4} Torr, utilizando técnicas de Schlenk ou em “glove-box”.

3.2. SOLVENTES

Os solventes éter etílico (Sinth) e acetonitrila (Merck) foram purificados por métodos padrão³⁵, secos e destilados sob N_2 antes do uso. O metanol (Merck) foi desaerado imediatamente antes de ser utilizado.

3.2.1. PURIFICAÇÃO DO ÉTER ETÍLICO

Em uma garrafa de vidro contendo 1 litro de éter etílico foram adicionados aproximadamente 100 g de sulfato ferroso sólido. Após resultado negativo para teste de identificação da presença de peróxido orgânico* (\approx 5 dias) o éter foi filtrado e transferido para uma segunda garrafa de vidro de 1 litro contendo cerca de 30 g de hidróxido de potássio em pastilhas. Depois de 3 dias o solvente foi filtrado novamente e transferido para uma garrafa de vidro, onde foram adicionados cerca de 3 g de sódio metálico em fios. Após 3 dias o éter foi transferido para uma outra garrafa de vidro e foram acrescentados mais 3 g de sódio metálico em fios. Depois de 2 dias, o éter foi refluxado por 2 horas sobre sódio metálico em fios (utilizando benzofenona como indicador de umidade) e destilado em seguida sob N_2 para o uso.

*** Teste para identificação de peróxido orgânico:** *em um tubo de ensaio colocou-se 1 mL de éter e adicionou-se 1 mL de solução aquosa de amido, bem como 2 gotas de solução alcoólica de iodeto de potássio. Uma coloração azulada deve ser observada para resultado positivo e incolor para negativo de presença de peróxido orgânico.*

3.2.2. PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA

Em uma garrafa de vidro contendo 1 litro de acetonitrila foram adicionados cerca de 5 g de CaH_2 para retirar água. Após 3 dias, a acetonitrila

foi transferida para um sistema de destilação vertical, deixada sob refluxo por 2 horas sobre CaH_2 e destilada sob N_2 para o uso.

3.3. REAGENTES

Com exceção dos sais $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, os demais reagentes foram adquiridos comercialmente.

LISTA DOS REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

- Acetato de Chumbo(II) triidratado (Aldrich)
- Acetato de Magnésio Tetraidratado (Mallinckrodt)
- Acetilacetato de vanadila (Merck)
- Acetonitrila (Merck)
- Ácido perclórico 60% (Merck)
- Ácido sulfúrico (Aldrich)
- Boridreto de sódio (Aldrich)
- Clorofórmio (Carlo Erba)
- Cloreto de ferro(II) (Aldrich)
- 1,3-diaminopropano (Merck)
- Dimetilformamida (EM Science)
- Éter de petróleo 65% ($65^\circ - 110^\circ \text{C}$) (Reagen)
- Éter etílico (Sinth)
- Ferro metálico (Merck)
- Hidróxido de amônio (Reagen)
- Metanol (Merck)

- 4-metil-2,6-diformilfenol (Aldrich)
- Nitrato de chumbo(II) (Mallinckrodt)
- Nitrato de magnésio (Mallinckrodt)
- Perclorato de sódio (Fluka)
- Sulfato de sódio anidro (Carlo Erba)

3.4. INSTRUMENTAL

3.4.1. MICROANÁLISE

As análises elementares foram conduzidas em atmosfera de argônio nos laboratórios MEDAC Ltd. em Egham, Surrey, UK.

3.4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As medidas de difratometria de raios-X foram realizadas pelo Dr. Peter B. Hitchcock da School of Chemistry, Physics and Environmental Science, da University of Sussex, UK através da colaboração com o Prof. G. Jeffery Leigh.

3.4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro Bomem Hartmann & Braun, série MB, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando nujol como elemento dispersante, em janelas de

KBr Aldrich, no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPR.

3.4.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H -RMN)

As análises de ^1H -RMN foram realizadas num espectrômetro Bruker AC-80 no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPR.

3.4.5. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

As análises de RPE foram realizadas pelo Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich e pelo MsC Geraldo Roberto Friedermann, num espectrômetro Bruker ESP300-E operando em banda X (9,5 MHz), no Laboratório Regional Sul de RPE do Departamento de Química da UFPR. As medidas foram realizadas em amostras em solução à temperatura ambiente e a 77 K.

3.4.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Os espectros de UV-vis foram registrados num espectrofotômetro Shimadzu UV-2401-PC.

3.4.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros Mössbauer foram registrados a 77K num equipamento ES-Technology MS105 com uma fonte de ^{57}Co numa matriz de ródio. Ferro metálico a 298K foi utilizado como referência. As análises foram realizadas pelo Dr. David Evans e pela Senhora Elaine Barkley, no Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, Norwich, UK.

3.4.8. ESPECTROMETRIA DE MASSA (FAB^+)

As medidas de espectrometria de massa (FAB^+) foram realizadas pelo Dr. A. Abdul Sada da School of Chemistry, Physics and Environmental Science, da University of Sussex, UK através da colaboração com o Prof. G. Jeffery Leigh.

3.4.9. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados num potenciostato mod. 273 da PARC. A força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi mantida com tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (TBABF_4) ou perclorato de tetraetilamônio (TEAClO_4). O seguinte sistema de eletrodos foi empregado: trabalho: platina; referência: Ag/AgNO_3 (TEAClO_4 ou TBABF_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ag}^+]$ $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ em MeCN) $E^\circ = 0,503 \text{ V vs EPH}$; e auxiliar: espiral de platina.

3.4.10. ESPECTROELETROQUÍMICA (ELETRÓLISE ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL (UV-VIS))

As medidas de espectroeletroquímica foram efetuadas em colaboração com o Prof. Dr. Henrique Eisi Toma e o Dr. Vagner Souza, no Instituto de Química da USP através da combinação de um espectrofotômetro "Diode-Array" mod. 8453 da Hewlett-Packard com um potenciostato mod. 283 da PARC. A cela espectroeletroquímica utilizada era de quartzo, com um caminho óptico de 0,025 cm, composta de uma rede de ouro (minigrid) como eletrodo de trabalho, um microeletrodo de referência Ag/AgNO_3 e um microeletrodo de platina como auxiliar.

3.4.11. MAGNETOQUÍMICA

As medidas de susceptibilidade magnética em solução e no estado sólido, à temperatura ambiente, foram obtidas através de uma microbalança magnética Johnson Matthey MKII, em nosso laboratório.

A preparação das amostras para medida de susceptibilidade magnética no estado sólido e em solução é descrito a seguir.

3.4.11.1. Preparação das amostras para medidas de susceptibilidade magnética.

Para amostras no estado sólido, uma alíquota do sólido foi macerada e transferida para um tubo de magnetoquímica (diâmetro ~ 3,0 mm, para

atmosfera inerte) até atingir uma altura de 1,5-1,8 cm, procurando obter o melhor empacotamento possível do sólido dentro do tubo. Para medidas em solução, uma massa conhecida do composto foi dissolvida num volume conhecido de acetonitrila ($\sim 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e 200 μL desta solução foi transferida para um tubo de magnetoquímica (diâmetro $\sim 3,0 \text{ mm}$, para atmosfera inerte). Medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas em número de cinco (tanto para o tubo vazio, quanto para o tubo com a amostra) e calculou-se uma média aritmética para se chegar a um valor médio.

4. MATERIAIS DE PARTIDA

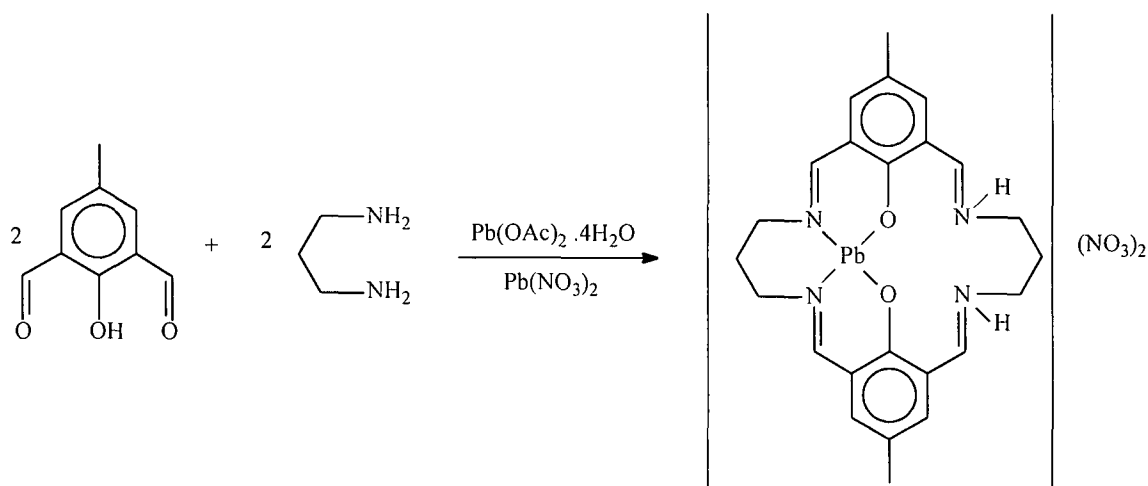
4.1. SÍNTESES

4.1.1. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS DE PARTIDA COM O LIGANTE tidf

4.1.1.1. $[\text{Pb}(\text{tidf-H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Este composto foi preparado segundo o procedimento descrito por Nag e colaboradores³⁶ (**Esquema 3**). Foram dissolvidos $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5,7 g, 15 mmol) e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (5,0 g, 15 mmol) em 20 mL de dimetilformamida em ebulição e adicionados a uma solução de 4-metil-2,6-diformilfenol (4,9 g, 30 mmol) em 50 mL de metanol, em ebulição e sob agitação. À solução castanha resultante foi adicionado 1,3-diaminopropano (2,5 mL, 2,2 g, 30 mmol), em 20 mL de metanol. O sistema foi deixado sob refluxo por 8 horas. O produto

apareceu como um sólido amarelo brilhante (10,5 g), que foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 85%.



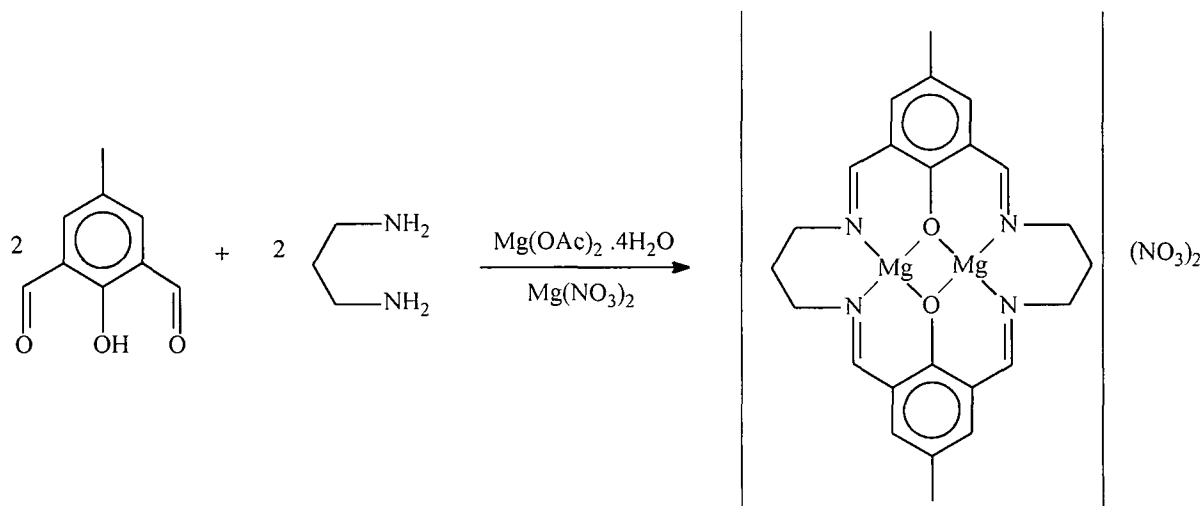
Esquema 3. Síntese "template" do complexo de partida $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

4.1.1.2. $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

A síntese deste composto é uma modificação do procedimento descrito por Mohanta e colaboradores³⁷ para um complexo mononuclear de magnésio (**Esquema 4**).

A uma solução de 4-metil-2,6-diformilfenol (2,50 g, 15 mmol) em 60 mL de metanol foi adicionada uma solução de $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,63 g, 7,5 mmol) e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1,95 g, 7,5 mmol) dissolvidos em 20 mL de metanol a quente. À solução amarela resultante em refluxo foi adicionada uma solução de 1,3-diaminopropano (1,3 mL, 1,13 g, 15 mmol), em 50 mL de metanol, por um período de 4 horas. A solução foi deixada em refluxo por mais 2 horas. Após atingir a temperatura ambiente, adicionou-se à solução 100 mL de éter etílico como camada e deixou-se o sistema em repouso por 1 dia. Após a difusão da

camada, um sólido cristalino incolor foi removido e a solução concentrada até a metade de seu volume. Deixou-se o restante da solução evaporar lentamente, isolando-se um produto amarelo-alaranjado (4,69 g), que foi lavado com uma mistura metanol/éter etílico 1/1 e seco sob vácuo. Rendimento: 95%.



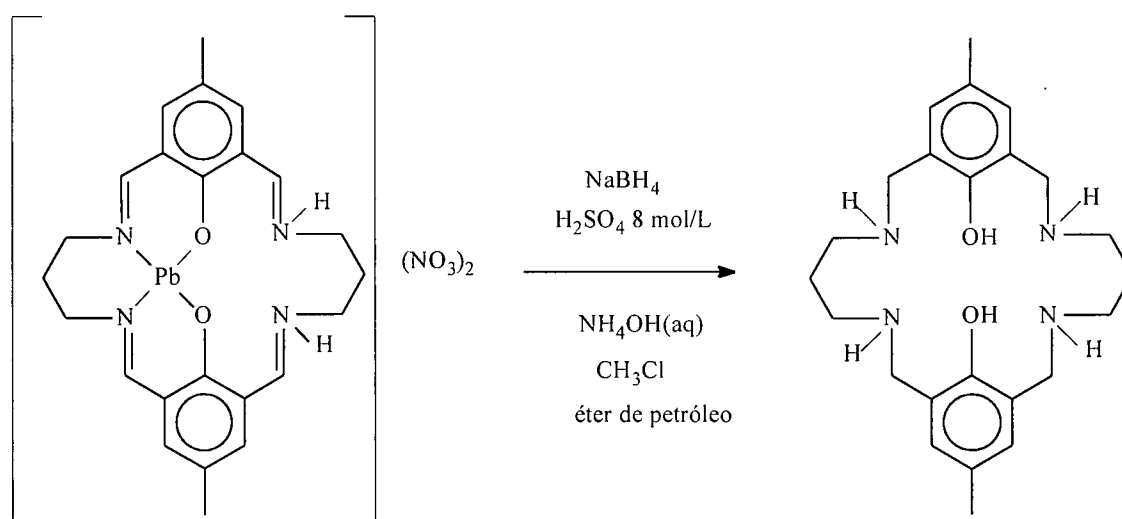
Esquema 4. Síntese "template" do complexo de partida $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

4.1.2. PREPARAÇÃO DO LIGANTE tadf (**3**)

Trata-se de um composto já descrito na literatura³⁶.

A uma suspensão de $[\text{Pb}(\text{tidf-H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,3 g, 4,2 mmol) em 60 mL de metanol foi adicionada uma solução aquosa de NaBH_4 (1,30g, 34 mmol em 10 mL de água), gota-a-gota e à temperatura ambiente, durante um período de 30 minutos. A suspensão, que passou de amarela para cinza, ficou sob agitação magnética por 2 horas. A mistura foi filtrada, isolando-se um sólido cinza, que foi descartado, e um filtrado incolor, que foi concentrado sob vácuo até cerca de 30 mL (aparência leitosa). Este filtrado foi diluído com 250 mL de água destilada e o chumbo foi removido sob a forma de sulfato com a adição

de H_2SO_4 8 mol/L gelado. Após precipitação completa, o PbSO_4 foi removido por filtração e lavado várias vezes com água destilada gelada. Em banho de gelo, $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ foi adicionado ao filtrado incolor até pH ~ 10 . O produto foi extraído da solução aquosa com clorofórmio (5 x 50 mL), com um funil de separação. A fração orgânica foi transferida para um béquer contendo Na_2SO_4 anidro, e ficou sob agitação magnética durante 15 horas. O sólido foi removido por filtração e o filtrado foi concentrado até a secura, resultando num sólido amarelado, que foi redissolvido em éter de petróleo 65% (65° - 110° C), a quente. Com a evaporação lenta do solvente, obteve-se o produto como um sólido branco bastante fino (0,65g). Rendimento: 40%. Um resumo da síntese deste ligante está representado no **Esquema 5**.



Esquema 5. Preparação do ligante tadf (**3**).

4.1.3. PREPARAÇÃO DOS SAIS DE PARTIDA DE Fe^{II} E V^{II}

Sintetizados a partir de procedimentos descritos na literatura, os compostos (**4**)³⁸ e (**5**)³⁹ foram utilizados sem uma prévia caracterização.

4.1.3.1. Perclorato de hexaacetonitrilaferro(II), $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**4**)

A uma solução de HClO_4 60% (23,6 mL, 215 mmol) em 130 mL de acetonitrila foram adicionados lentamente e sob agitação 3,00 g (54 mmol) de ferro metálico pulverizado. O sistema ficou sob agitação por 6 dias, até que o ferro fosse consumido completamente, originando uma solução verde clara. Com a redução do volume da solução até quase a secura, ocorreu a precipitação do produto verde claro (10,0 g, 38 mmol), que foi isolado por filtração, lavado com acetonitrila gelada e seco sob vácuo em sistema fechado. Rendimento: 52%.

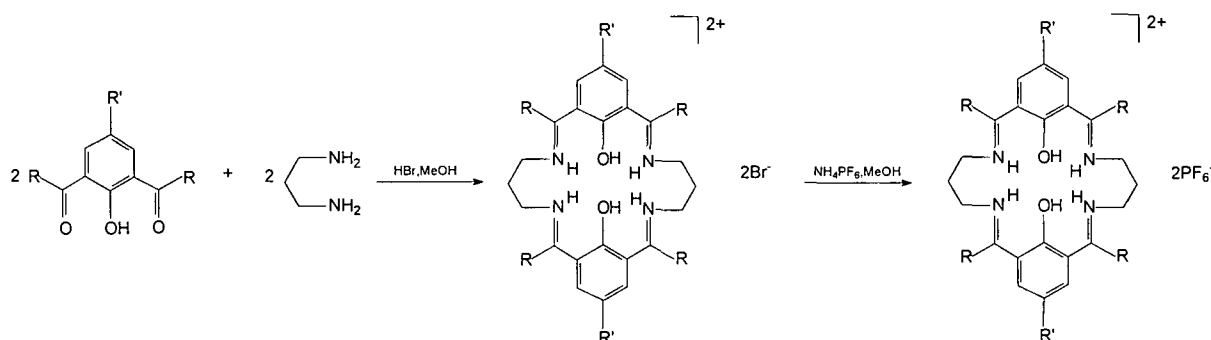
4.1.3.2. Tetrafluoroborato de hexaaquavanádio(II), $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)$ (**5**)

Vanádio metálico (2,6 g) e ácido fluorobórico (20 mL) foram aquecidos sob refluxo por 3 horas. A suspensão púrpura resultante foi filtrada a quente, para recuperar o excesso de vanádio (2,0 g), e concentrada sob vácuo. Um sólido púrpura formou-se à temperatura ambiente (2,54 g) e foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 65%.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

Os esforços em isolar o macrocíclico tidf livre, realizados por Robson^{31,40} em 1970, renderam apenas produtos pastosos, presumivelmente poliméricos, que se mostraram resistentes a todas as tentativas de purificação (recristalização, cromatografia, sublimação) por causa de sua baixa

solubilidade em solventes orgânicos comuns e baixa volatilidade. A preparação do ligante insaturado livre foi realizada pela primeira vez por Schröder⁴¹ em 1996, de acordo com a equação representada no **Esquema 6**.



Esquema 6. Síntese do ligante tidf livre.

Robson e Pilkington⁴⁰ foram os primeiros a obter complexos com o ligante tidf através de “reações *template* diretas” obtendo complexos binucleares homometálicos do tipo $[M_2(\text{tidf})(L)_2] \cdot x(\text{solv})$ ($M = \text{Cu}^{\text{II}}$, Ni^{II} , Co^{II} , Fe^{II} , Mn^{II} e Zn^{II} ; $L = \text{Cl}^-$, ClO_4^- ou SO_4^{2-} ; $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$ ou CH_3OH).

Trabalhos posteriores envolvendo complexos heterobinucleares exigiram o estabelecimento de outros métodos sintéticos³³, uma vez que os sistemas de Robson não geravam complexos mononucleares ou heterobinucleares. Uma estratégia de sucesso usada em nosso trabalho foi a preparação de complexos macrocíclicos com metais lábeis como Pb^{II} e Mg^{II} (**Esquema 3**), cujas sínteses já haviam sido descritas na literatura com relatos de altos rendimentos. Em nosso trabalho mostramos que estes compostos são bons precursores de complexos homo- e heterobinuclares, obtendo-se produtos de alta pureza.

4.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR

Os dados de microanálise dos produtos **(1)**, **(2)** e **(3)** estão apresentados na **Tabela 1** e estão concordando satisfatoriamente com as formulações propostas.

Tabela 1. Dados de microanálise dos precursores $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **(1)**, $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(2)** e ligante **tadf** **(3)**.

Complexo		C (%)	H (%)	N (%)
$[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1)	calculado	36,50	4,34	10,64
	obtido	36,50	3,57	10,42
$[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)	calculado	44,54	5,30	12,99
	obtido	43,50	5,77	12,32
tadf ($\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$) (3)	calculado	69,90	8,74	13,59
	obtido	69,57	9,22	12,37

4.2.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(2)**

O voltamograma cíclico de $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(2)** em acetonitrila, com varredura inicial anódica, é apresentado na **Figura 6**. A onda irreversível observada é atribuída à oxidação do ligante macrocíclico, com um potencial de

pico anódico (E_{pa}) de 1,13 V vs Ag/AgNO₃, uma vez que o magnésio não é eletroativo na faixa de potencial utilizada.

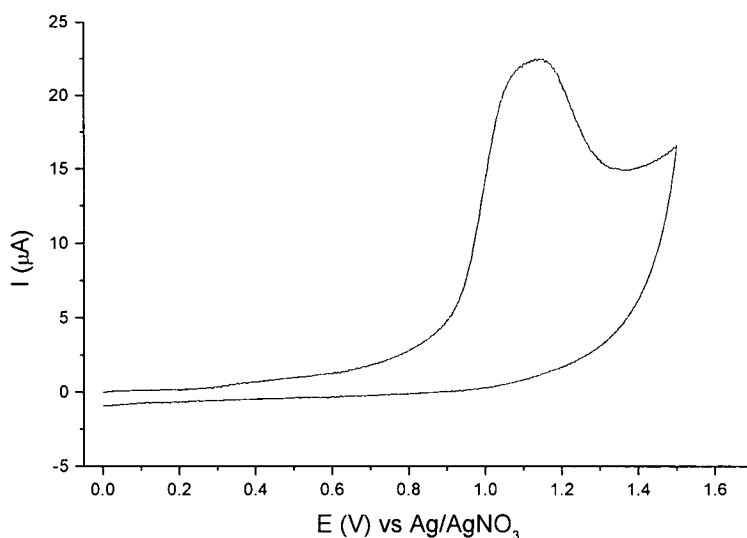
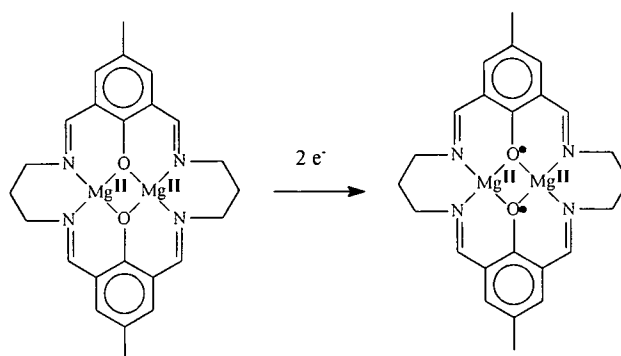


Figura 6. Voltamograma cíclico de $[Mg_2(tidf)](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (**2**), varredura anódica, em acetonitrila $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TBABF₄).

Alguns ligantes macrocíclicos contendo a função fenolato e que formam complexos bastante estáveis, como é o caso do $[Mg_2(tidf)](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (**2**), podem sofrer oxidação por um elétron, gerando o complexo radical fenoxila correspondente⁴². Sendo assim, uma possível atribuição da oxidação do ligante tidf é representada no **Esquema 7**.



Esquema 7. Atribuição da oxidação do ligante macrocíclico tidf.

A **Figura 7** mostra o voltamograma cíclico de varredura inicial catódica de **(2)**. As duas ondas irreversíveis de redução também foram atribuídas a processos envolvendo o ligante.

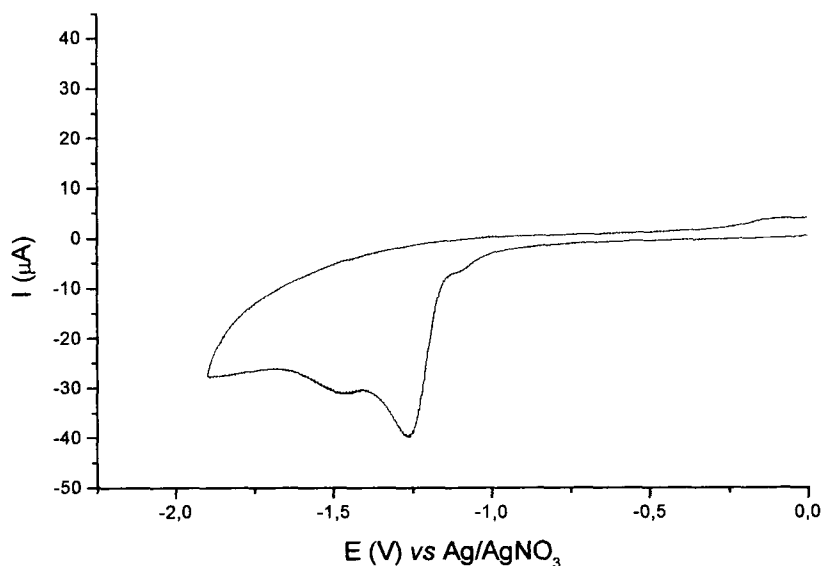
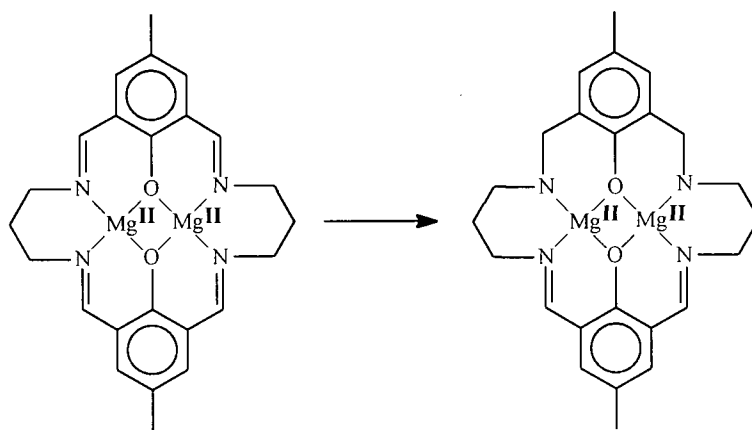


Figura 7. Voltamograma cíclico de $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), varredura catódica, em acetonitrila $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TBABF₄).

Estas ondas também são observadas em reduções eletroquímicas de alguns complexos contendo ligantes macrocíclicos análogos ao tidf. Mohanta e colaboradores³⁷ atribuíram as ondas processos envolvendo a desmetalação do complexo, para alguns casos, e em outros a redução irreversível é apenas citada. Acreditamos que os processos eletroquímicos aqui descritos estejam relacionados à redução da função imina para amina (**Esquema 8**). Esta atribuição apresentou suporte nos estudos dos complexos contendo vanádio, que serão descritos posteriormente.



Esquema 8. Atribuição da redução do ligante macrocíclico tidf.

4.2.3. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS DE $\text{Mg}_2(\text{tidf})(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

O espectro de UV-VIS do complexo $[\text{Mg}_2(\text{tidf})(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (**2**) (**Figura 8**) apresentou três bandas de absorção intensas ($\epsilon \sim 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), em 210 (banda 1), 249 (banda 2) e 358 (banda 3) nm, atribuídas à transições internas $\pi\text{-}\pi^*$ do ligante macrocíclico.

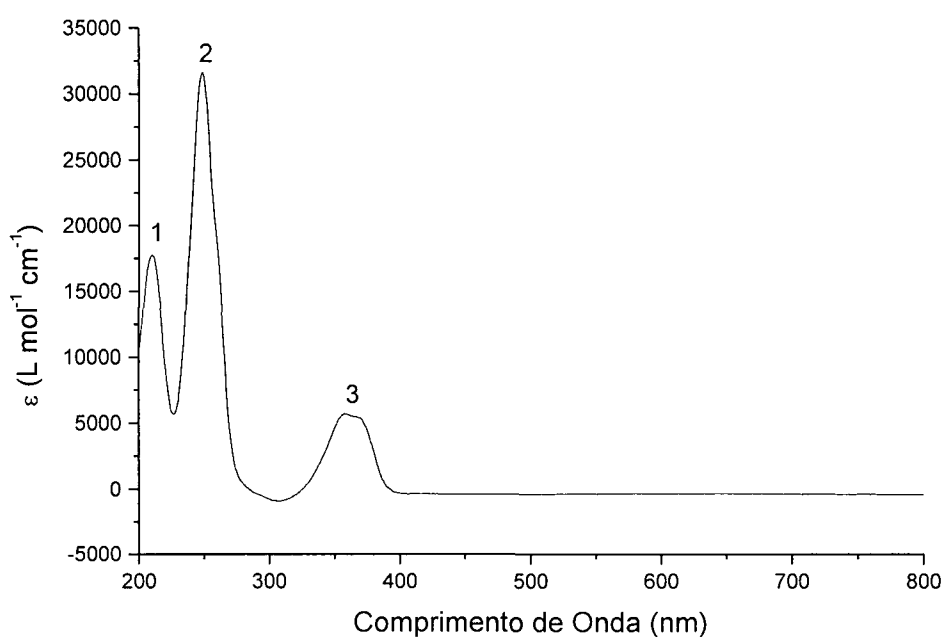


Figura 8. Espectro de UV-VIS de $[\text{Mg}_2(\text{tidf})(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (**2**), em metanol.

4.2.4. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE [Pb(tidf-H₂)](NO₃)₂•3H₂O (**1**) e de tadf (**3**).

Devido ao fato do espectro de [Mg₂(tidf)](NO₃)₂•4H₂O (**2**) não ter apresentado uma boa definição das bandas, optamos por apresentar o espectro do produto [Pb(tidf-H₂)](NO₃)₂•3H₂O (**1**) para a caracterização do ligante tidf por infravermelho.

No espectro de [Pb(tidf-H₂)](NO₃)₂•3H₂O (**1**) (**Figura 9**) as bandas localizadas em 1640 e 1542 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos ν (C=N) e ν (C-O_{fenolato}), respectivamente, e são bandas bastante características do ligante tidf⁴³. A intensidade e o alargamento da banda em 1640 cm⁻¹ não permite a visualização da banda esperada para deformação axial δ (C=C) dos anéis aromáticos (1600-1610 cm⁻¹). A banda em 1021 cm⁻¹ é característica de estiramento simétrico ν_s (N-O) do nitrato⁴⁴. As bandas de 650 a 1000 cm⁻¹ são atribuídas a deformações angulares assimétricas ρ (CH₂) e a banda em 1123 cm⁻¹ refere-se à deformação simétrica fora do plano ν_s (C-H)⁴⁵.

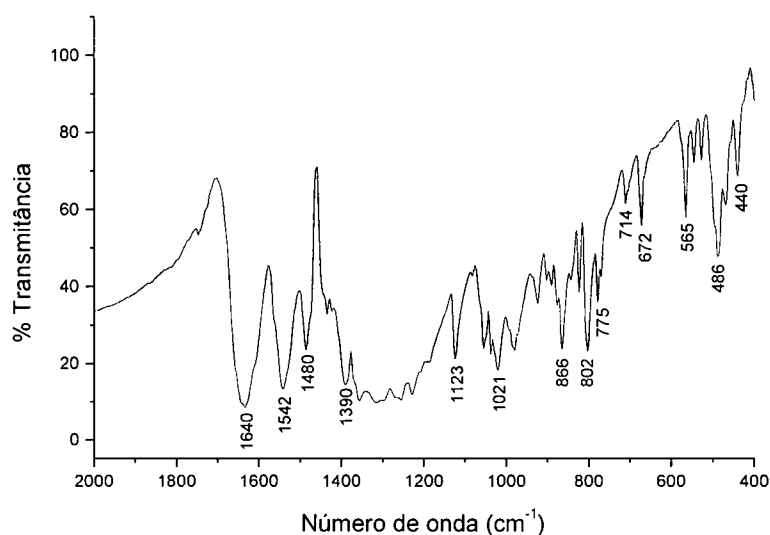


Figura 9. Espectro no infravermelho de [Pb(tidf-H₂)](NO₃)₂•3H₂O (**1**), em nujol.

As bandas típicas do nujol aparecem em 1480 e 1390 cm⁻¹.

No espectro de infravermelho do ligante tadf (**3**), **Figura 10**, as frequências de estiramento $\nu_s(\text{N-H})$ e $\nu_s(\text{O-H})$ localizam-se em 3256 e 3545 cm^{-1} , respectivamente³⁶. O formato agudo da banda em 3545 cm^{-1} aponta para possíveis interações de ponte de hidrogênio dos fenóis com as aminas. A banda aguda de média intensidade em 1608 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular simétrica no plano $\delta(\text{NH})$. A banda intensa em 1231 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial $\delta(\text{C-O})$. O conjunto de bandas entre 800 e 1100 cm^{-1} foram atribuídas a deformações angulares C-C-H fora do plano. Em 600-700 cm^{-1} temos deformações angulares C-C=C e C-O-H fora do plano⁴⁵.

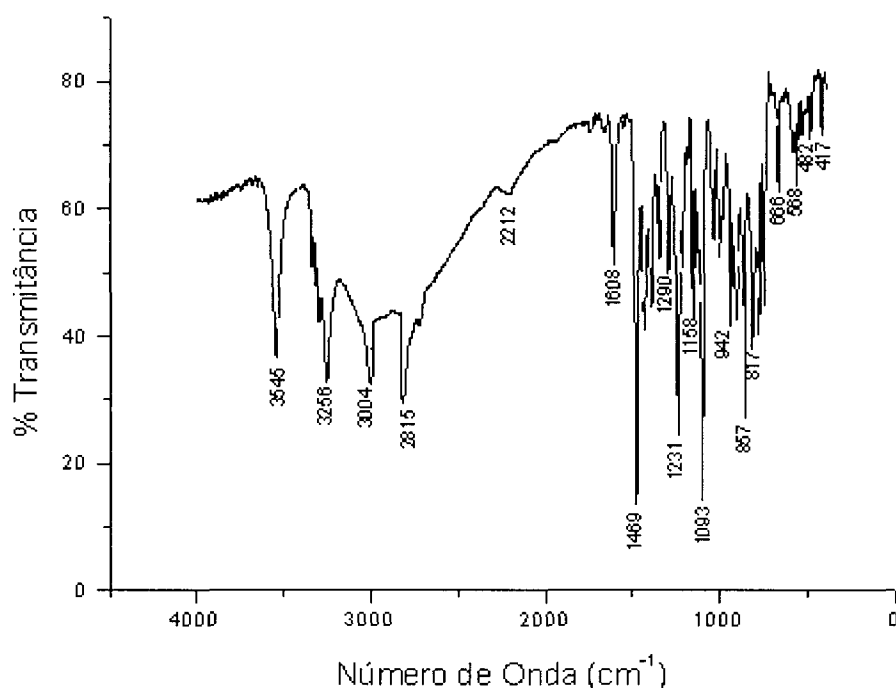


Figura 10. Espectro no infravermelho de tadf (**3**), em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em: 2815-3004 e 1469 cm^{-1} .

4.2.5. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO DO LIGANTE tadf (**3**).

O espectro de ^1H -RMN do ligante tadf em CDCl_3 é mostrado na **Figura 11**.

Os deslocamentos químicos (δ) principais estão listados na **Tabela 2**. O sinal em 1,70 ppm é um quintupeto que corresponde aos hidrogênios metilênicos centrais do diaminopropano, enquanto que os terminais aparecem como um tripleto em 2,58 ppm. Os singletos em 2,18, 3,83 e 6,72 ppm referem-se a hidrogênios metílicos, próximos às aminas (ligados a carbono) e aromáticos, respectivamente. O sinal largo em 5,1 ppm refere-se aos hidrogênios amínicos e fenólicos³⁶.

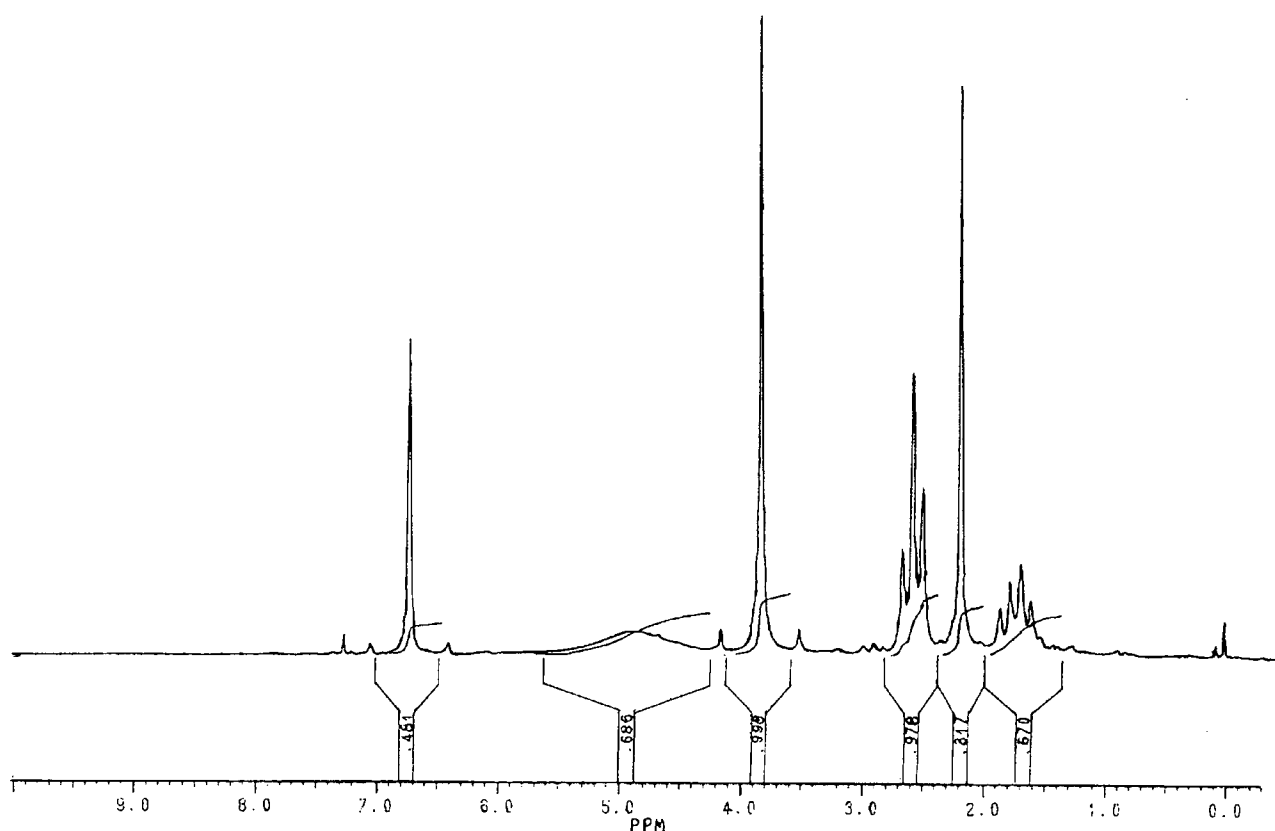
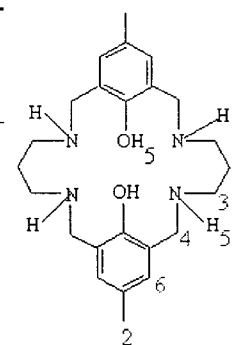


Figura 11. Espectro de RMN de tadf (**3**), em CDCl_3 . Padrão interno: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

Tabela 2. Deslocamentos químicos (δ) do espectro de ^1H -RMN de tadf (**3**).

N	(δ)	(ppm)	Multiplicidade	Integração (H)	Atribuição
1	1,70		Quintuplete	4	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
2	2,18		Singleto	6	$-\text{CH}_3$
3	2,58		Triplete	8	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
4	3,83		Singleto	8	$\text{Ar}-\text{CH}_2-$
5	5,10		Sinal alargado	6	N-H e O-H
6	6,72		Singleto	4	Ph



5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $[\text{VO}(\text{tadf})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**)

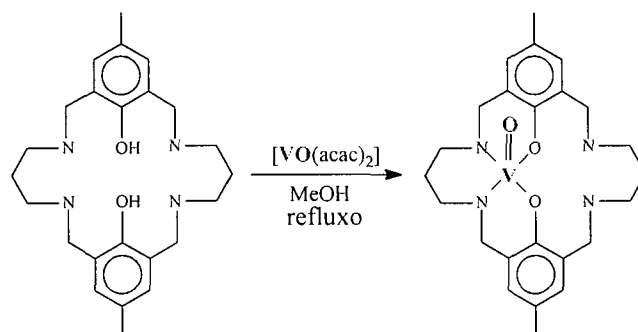
Nesta etapa do trabalho optamos por reproduzir a síntese de um complexo contendo o ligante tadf, para avaliar as nossas condições de trabalho e a viabilidade da utilização deste macrocíclico na preparação de metalocomplexos mono- e binucleares. Como a síntese de (**6**) já foi descrita na literatura⁴⁶, a análise elementar e a espectroscopia de infravermelho foram suficientes para identificar o composto.

5.1. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DE $[\text{VO}(\text{tadf})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**)

Em um balão contendo uma solução incolor de tadf (0,35 g, 0,85 mmol em 35 mL de metanol), em ebulição, foi adicionado $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (acac = acetilacetato) (0,23 g, 0,85 mmol) sólido, sob agitação magnética, formando uma solução laranja com sólido em suspensão. A suspensão ficou sob refluxo por 1 hora, e o produto laranja foi isolado por filtração e lavado com metanol e seco sob vácuo (0,33 g). O sólido laranja revelou-se muito pouco solúvel em

solventes orgânicos como metanol, acetonitrila e diclorometano. Rendimento: 81%.

Com a desprotonação dos fenóis, o tadf torna-se dianiônico e a metalação com VO^{2+} gera um complexo neutro (**Esquema 9**).



Esquema 9. Síntese do complexo $[\text{VO}(\text{tadf})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DE $[\text{VO}(\text{tadf})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (6)

5.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR

Os dados de microanálise do produto **(6)** estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Dados de microanálise do complexo $[\text{VO}(\text{tadf})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(6)**.

Composto		C (%)	H (%)	N (%)
$[\text{VO}(\text{tadf})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (6)	Calculado	58,2	7,25	11,3
	Obtido	58,8	7,11	11,3

5.2.2. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro no infravermelho do produto $[\text{VO}(\text{tadf})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**) (**Figura 12**) apresenta apenas bandas fracas na região de 900 a 1000 cm^{-1} , onde é comum observar-se sinais relativos ao $\nu(\text{V}=\text{O})$. Entretanto, uma banda intensa foi observada na região de 844 cm^{-1} e pode ser atribuída ao estiramento de uma ligação alongada $\text{V}=\text{O}$, devido a interações $\text{V}=\text{O}\dots\text{V}=\text{O}$ no complexo. Este complexo apresenta-se provavelmente sob a forma de oligômeros, o que é sustentado pela sua baixa solubilidade em solventes orgânicos como metanol e acetonitrila⁴⁶. Também observou-se as bandas referentes a $\nu(\text{N-H})$, em 3116 cm^{-1} , e a $\delta(\text{N-H})$ em 1608 cm^{-1} . A banda em 445 cm^{-1} foi atribuída a $\nu(\text{V-N})$.

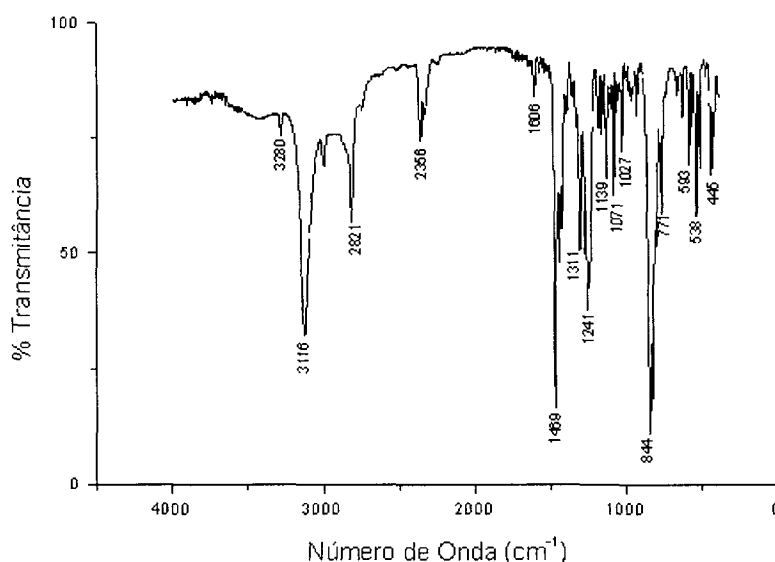
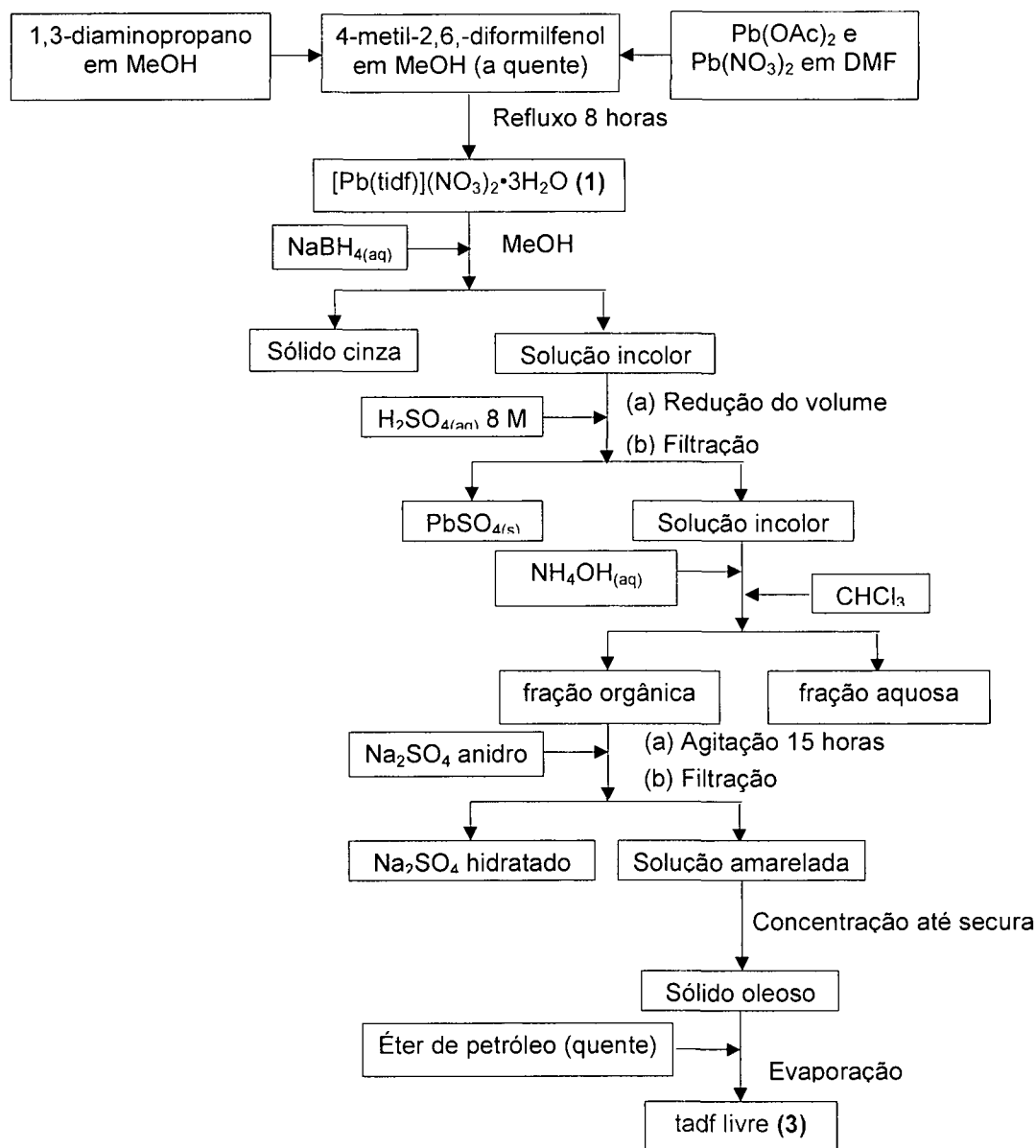


Figura 12. Espectro no Infravermelho de $[\text{VO}(\text{tadf})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**), em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em: 2821 , 2356 e 1469 cm^{-1} .

A síntese do complexo $[\text{VO}(\text{tadf})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**) foi reproduzida com sucesso. No entanto, devemos ressaltar a grande dificuldade na preparação do ligante macrocíclico saturado tadf. A rota de síntese envolve muitas etapas, descrita

no item 4.1.2., pág. 25, e ilustrada no fluxograma do **Esquema 10**, observando-se uma diminuição significativa nos rendimentos totais. Além disso, deve-se enfatizar o alto custo do reagente de partida 4-metil-2,6-diformilfenol (1 g = US\$ 100).



Esquema 10. Fluxograma da síntese do ligante macrocíclico tadf.

Após várias tentativas de otimização da síntese do tadf, sem sucesso, optamos por investir nossos esforços na preparação do ligante insaturado tidf.

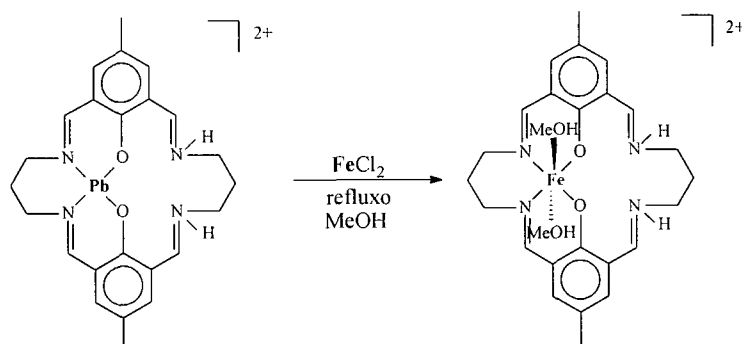
Nas seções 6, 7 e 8 apresentaremos preparações inéditas a partir de sais de ferro(II) e de vanádio(II) com o ligante macrocíclico tidf.

6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (7) E $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)

6.1. PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

6.1.1. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (7)

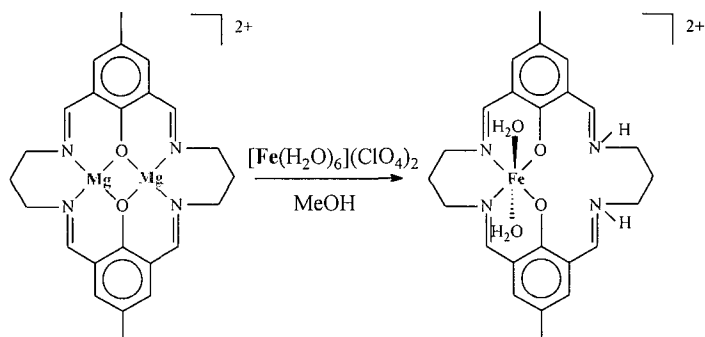
A uma suspensão de $[\text{Pb}(\text{tidf-H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,53g, 2,0 mmol) em 100 mL de metanol foi adicionado FeCl_2 (0,20 g, 1,5 mmol), sob agitação magnética. A mistura contendo um sólido amarelo em suspensão num sobrenadante marrom avermelhado permaneceu sob agitação magnética por dois dias e em refluxo por mais três dias. O sólido amarelo (0,16 g) foi isolado e descartado, enquanto que o filtrado foi armazenado a baixa temperatura (-20°C). Após nove dias, mais uma filtração foi necessária para remover outra fração de sólido amarelo, desta vez misturado a poucos e minúsculos cristais escuros (0,34 g). O filtrado foi mantido a -20°C até o aparecimento de cristais pretos prismáticos limpos e bem formados. Os cristais foram separados por filtração, lavados com metanol gelado e secos sob vácuo (0,50 g). Rendimento: 50%. Um esquema desta síntese é apresentado abaixo (**Esquema 11**), no qual pode-se observar que as iminas não-coordenadas encontram-se protonadas.



Esquema 11. Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**7**).

6.1.2. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

A uma suspensão do complexo $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,04 g, 3,5 mmol) em 50 mL de metanol desaerado foi adicionada uma solução de $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ (2,50 g, 7,0 mmol) em 50 mL de metanol desaerado. A solução marrom avermelhada resultante foi concentrada com vácuo até 90 mL, quando um sólido marrom começou a precipitar. Após 1 hora de agitação magnética, o sólido marrom foi removido por filtração, lavado com metanol gelado e seco sob vácuo (1,37 g). Rendimento: 55%.



Esquema 12. Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**).

6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (7) E (8)

6.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados de análise elementar (CHN) para os complexos (7) e (8) estão listados na **Tabela 4** e mostram boa concordância com as composições esperadas.

Tabela 4. Dados de microanálise dos complexos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (7) e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)](\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8).

Complexo		C (%)	H (%)	N (%)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (7)	Calculado	48,11	5,55	12,95
	Obtido	46,79	6,04	12,61
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)](\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)	Calculado	40,41	4,80	7,85
	Obtido	40,93	5,43	6,99

6.2.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (7)

Dos dois compostos obtidos, somente o produto (7) forneceu cristais adequados à análises por difratometria de raios-X. Uma representação ORTEP da estrutura molecular de (7) é mostrada na **Figura 13**.

A estrutura contém um centro de ferro(II) hexacoordenado, ligado a dois átomos de oxigênio de fenolatos e a dois nitrogênios imínicos, no plano equatorial. As posições axiais são ocupadas por duas moléculas de metanol, conferindo ao metal uma geometria octaédrica distorcida.

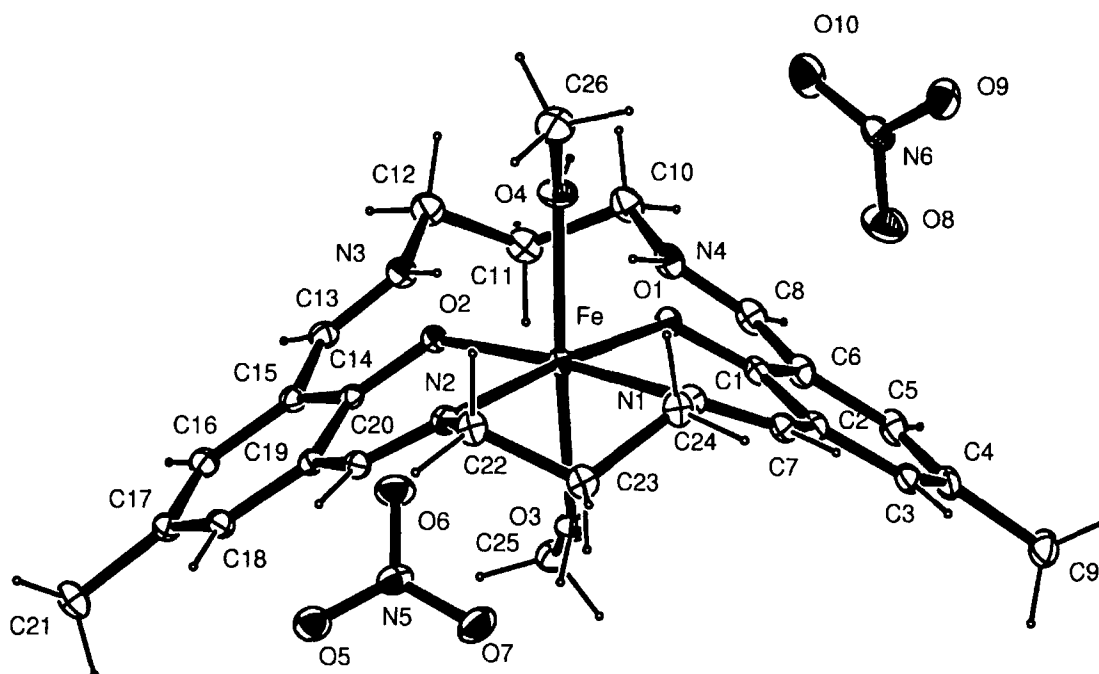


Figura 13. Representação da estrutura molecular de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**7**).

Desenho usando ORTEP-3 para Windows (elipsóides 20%).

Os comprimentos e ângulos de ligação selecionados estão listados na **Tabela 5** e os principais dados cristalográficos aparecem na **Tabela 6**.

Tabela 5. Distâncias (Å) e ângulos (graus) de ligações selecionadas para (**7**).

Comp. de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Fe - O(1)	2,047(2)	O(2) - Fe - O(1)	93,98(8)
Fe - O(2)	2,040(2)	O(2) - Fe - N(1)	175,62(8)
Fe - O(3)	2,204(2)	O(1) - Fe - N(1)	86,33(8)
Fe - O(4)	2,165(2)	O(2) - Fe - N(2)	85,76(8)
Fe - N(1)	2,131(2)	O(1) - Fe - N(2)	174,53(8)
Fe - N(2)	2,133(2)	N(1) - Fe - N(2)	95,17(8)

Tabela 6. Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura para (7).

Fórmula Empírica	$C_{26}H_{36}FeN_6O_{10}$	
Massa molar	648,47 g/mol	
Comprimento de onda	0,71073 Å (Mo- K_{α})	
Sistema cristalino	monoclínico	
Grupo espacial	C2/c	
Dimensões da célula unitária	$a = 26,8753(6)$ Å	$\beta = 107,450(2)^{\circ}$
	$b = 10,6551(4)$ Å	$V = 6429,9(3)$ Å ³
	$c = 23,5371(7)$ Å	$Z = 8$
Índices R finais [$I > 2\sigma$]	$R1 = 0,057$, $wR2 = 0,163$	
Método de Refinamento	mín. quad. de matriz completa	

Coleção de dados KappaCCD, Programa WinGX, Correção ABS MULTISCAN. Refinamento: SHELXL-97.

Os átomos N(1), N(2), O(1) e O(2) são razoavelmente coplanares com um desvio máximo do plano de mínimos quadrados de 0,01 Å. O ligante macrocíclico é bastante flexível e adota uma conformação em forma de borboleta, ou sela, com um ângulo diedral de 112° e o átomo de ferro está deslocado do plano basal em direção a O4 de $0,09^{\circ}$. No plano FeN_2O_2 a distância média Fe-O(fenolato) é de 2,044 Å, mais curta que a distância média Fe-N, 2,132 Å. A distância média Fe-O axial é de 2,185 Å.

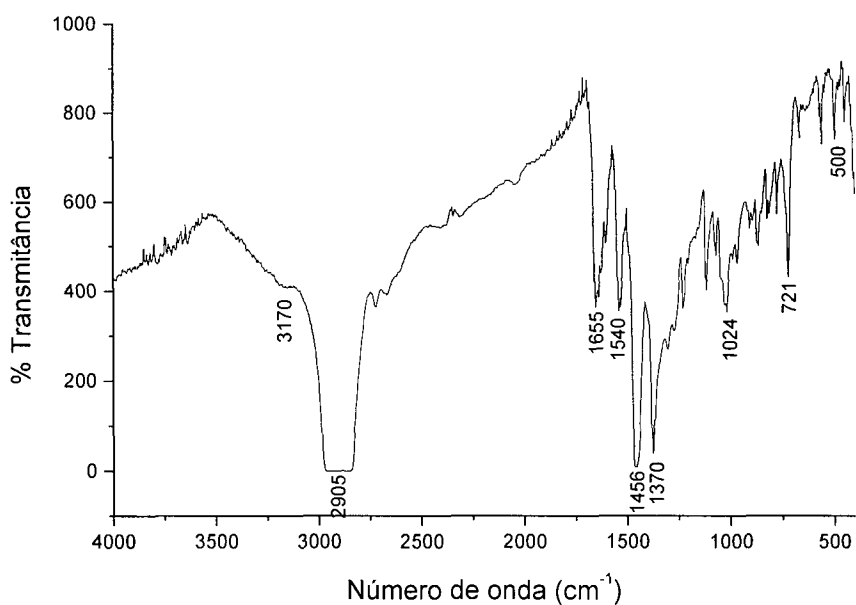
O ângulo O(3)-Fe-O(4) é de $171,95(9)^{\circ}$. A inclinação em direção a O(1) é evidenciada pelos ângulos agudos apicais $86,27(8)^{\circ}$ (O(1)-Fe-O(4)) e $86,18(8)^{\circ}$ (O(1)-Fe-O(3)). O ângulo *cis*-O(1)-Fe-O(2) é de $93,98^{\circ}$. A conformação da ponte 1,3-diaminopropano do lado do metal não é do tipo barco nem do tipo cadeira. A distância média de 1,286(4) Å para C(7)-N(1), C(20)-N(2), C(13)-

N(3) e C(8)-N(4) *versus* o valor médio de 1,472(4) Å para C(24)-N(1), C(22)-N(2), C(12)-N(3) e C(10)-N(4) é consistente com o caráter imínico C=N do primeiro conjunto de ligações. Outros comprimentos e ângulos de ligação observados são coerentes com os encontrados em outros complexos análogos ao produto **(7)**^{32c,32d,32f}.

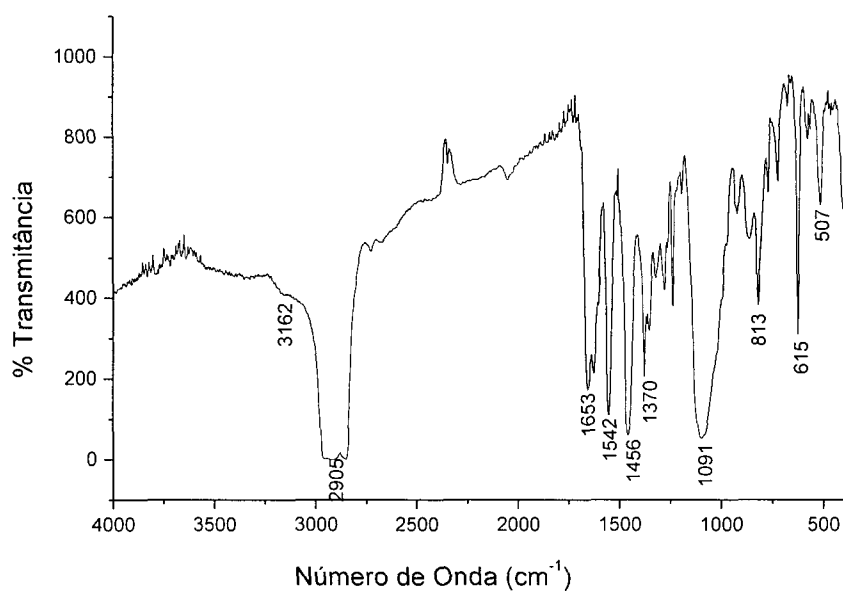
Os átomos C(27) a C(31) não foram identificados e assumiu-se que seriam parte de uma molécula de solvente desordenada por diferentes posições em ocupância parcial. Isto está provavelmente relacionado com a pequena discordância entre os valores calculado e obtido de análise elementar (**Tabela 4**). Existe um pequeno pico residual de 1,34 Å³ no centro da molécula, mas está próximo demais ($\approx 1,2$ Å) ao hidrogênio ligado a N(4) para ser uma molécula de água. Se existisse uma molécula de água no complexo cristalino, esperaríamos que estivesse ligada fortemente por ligações de hidrogênio e não há nenhuma evidência disto. O espectro de infravermelho de **(7)** (**Figura 14a**) também é consistente com esta conclusão, pois não apresenta nenhuma banda de estiramento O-H, como descreveremos a seguir.

6.2.3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho de **(7)** e **(8)** estão apresentados na **Figura 14**.



(a)



(b)

Figura 14. (a) Espectro no Infravermelho de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**7**) e (b) de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em: 2905-2800, 1456 e 1372 cm^{-1} .

Os grupos de bandas de média intensidade em 1655**(a)**, 1653**(b)** cm^{-1} e 1540 **(a)**, 1542**(b)** cm^{-1} são atribuídas aos modos $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenolato}})^{43}$, respectivamente. Em **(a)** podemos distinguir uma banda de média intensidade relativa ao $\nu_s(\text{N}-\text{O})$ no íon nitrato em 1024 cm^{-1} . Pode-se observar também ombros em 3170 cm^{-1} **(a)** e 3162 cm^{-1} **(b)**, referentes ao modo $\nu(\text{N}-\text{H})$. No espectro **(b)**, as bandas fortes em 1091 e 615 cm^{-1} foram atribuídas ao $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ dos íons perclorato^{44,45}. As bandas fracas atribuídas ao $\nu(\text{Fe}-\text{N})$ aparecem em 500 cm^{-1} **(a)** e 507 cm^{-1} **(b)**. As bandas de média intensidade em 721 cm^{-1} **(a)** e 813 cm^{-1} **(b)** foram atribuídas ao $\nu(\text{Fe}-\text{O}_{\text{axial}})$.

6.2.4. MAGNETOQUÍMICA DE $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(8)**

Medidas de susceptibilidade magnética molar (χ_M) foram realizadas à temperatura ambiente (cálculos apresentados no **Anexo 3**) e o momento magnético efetivo (μ_{ef}) encontrado para este composto foi de 5,72 μ_B , que está de acordo com uma configuração d^6 , spin alto, para o íon Fe^{2+} ⁴⁷. A diferença entre o valor encontrado e o $\mu_{\text{spin-only}}$ de 4,90 μ_B para um íon com esta configuração indica que o ferro não exibe um comportamento magnético do tipo *spin-only* (veja anexo 3). Os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer para este composto também apontam para esta distribuição eletrônica.

6.2.5. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

O espectro de Mössbauer do complexo (**8**) (**Figura 15**) apresenta um dublete intenso com deslocamento isomérico (δ) de $1,10 \text{ mm.s}^{-1}$ e um desdobramento de quadrupolo (ΔE_Q) de $2,48 \text{ mm.s}^{-1}$, coerente com uma configuração de ferro(II) spin alto (δ : $0,6$ a $1,7 \text{ mm.s}^{-1}$ e ΔE_Q : $1,0$ a $4,5 \text{ mm.s}^{-1}$)⁴⁸. A ausência de outros picos dentro da faixa estudada e o valor de μ_{ef} obtido pela magnetoquímica indicam que o ferro encontra-se em um único estado de oxidação e de spin, além de comprovarem a qualidade do material analisado, pois tanto a magnetoquímica quanto o Mössbauer exigem amostras de alta pureza.

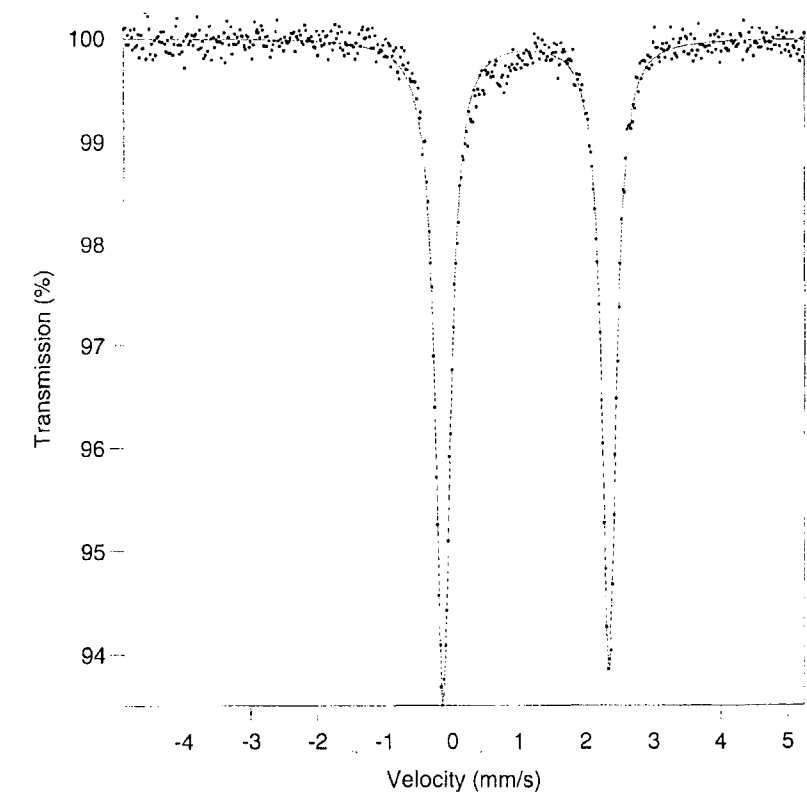


Figura 15. Espectro de Mössbauer do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) a 77 K.

6.2.6. DIAGRAMA QUALITATIVO DE ORBITAIS MOLECULARES PARA O COMPLEXO $[\text{Fe}(\text{tidf-H}_2)]^{2+}$

Na **Figura 16** está representado o diagrama de orbitais moleculares (OM) qualitativo para o complexo $[\text{Fe}(\text{tidf})]^{2+}$. O diagrama foi construído usando argumentos da Teoria de Grupo, em simetria C_{2v} , e prevê a existência de pelo menos duas bandas de transferência de carga ($a_2 \rightarrow a_2$ e $b_2 \rightarrow b_2$) permitidas por dipolo elétrico, bem como transições d-d, permitidas por spin, por exemplo, $a_1(z^2-y^2) \rightarrow a_1(x^2)$ e $a_1(z^2-y^2) \rightarrow b_1(yz)$, polarizadas nas direções z e x, respectivamente.

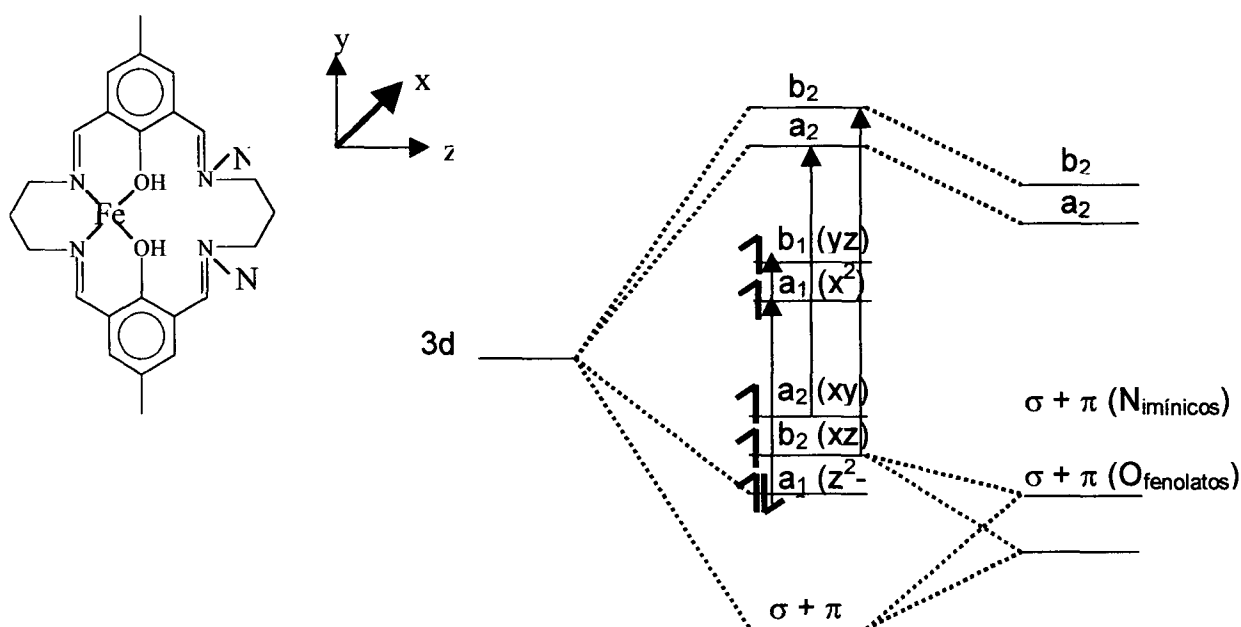


Figura 16. Diagrama de OM simplificado para os complexos (7) e (8).

6.2.7. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS DE $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

O espectro do produto (**8**), em acetonitrila, está representados na **Figura 17**. À semelhança do comportamento observado para $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (**Figura 8**, pág. 34), bandas em 208, 250 e 360 nm foram atribuídas a transições internas $\pi-\pi^*$ do ligante macrocíclico. A banda em 481 nm foi atribuída à transição $a_2 \rightarrow a_2$ de TCML $d\pi(\text{Fe}^{\text{II}}) \rightarrow p\pi^*(\text{macrociclo})$, como representado no diagrama de OM (**Figura 16**). Acredita-se que a segunda banda de TCML ($b_2 \rightarrow b_2$) permitida possa estar sendo encoberta pela banda em 360. Esta possibilidade será discutida no estudo espectroeletróquímico deste composto (item 6.2.9.). Espera-se que as bandas d-d estejam na região de 400 a 550 nm.

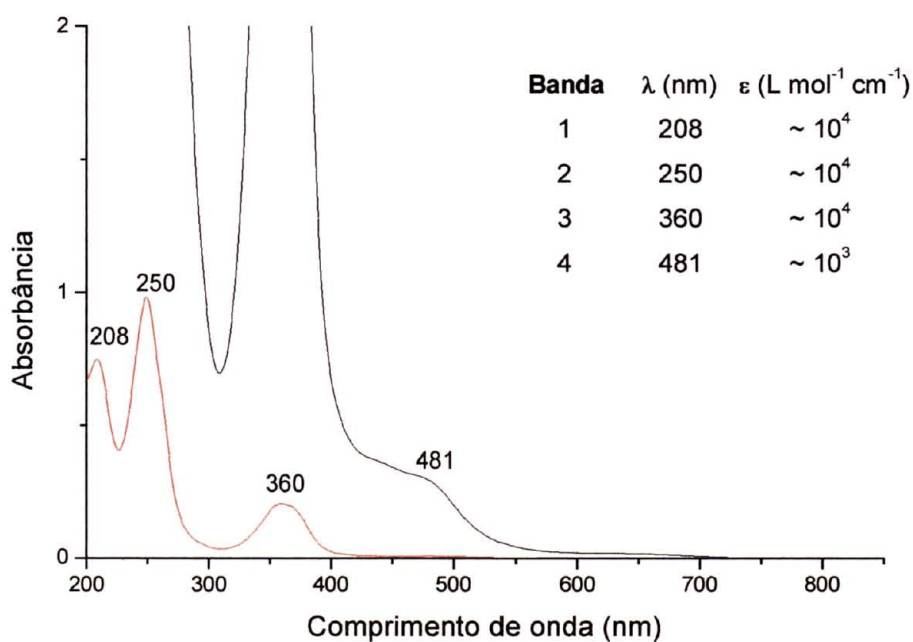


Figura 17. Espectro no UV-vis de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**), em acetonitrila.

6.2.8. VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

No voltamograma cíclico de (**8**) em acetonitrila (**Figura 18**), com varredura anódica, observou-se um par de ondas com potencial de pico anódico (E_{pa}) de 0,28 V, vs Ag/AgNO₃, e uma separação de picos anódico e catódico (ΔE_p) de 100 mV ($v = 50$ mV/s). Este valor de ΔE_p é superior àquele esperado para processos reversíveis (60 mV/s), e aumenta com a variação da velocidade de varredura: 110 mV em 200 mV/s e 120 mV em 500 mV/s. A razão $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$ aproxima-se de 1 para 500 e 200 mV/s e I_{pc} aumenta linearmente com $v^{1/2}$. Assim, segundo os critérios de Shain e Nicholson³⁷ atribuiu-se a transferência monoeletrônica $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ a um processo *quasi-reversível*.

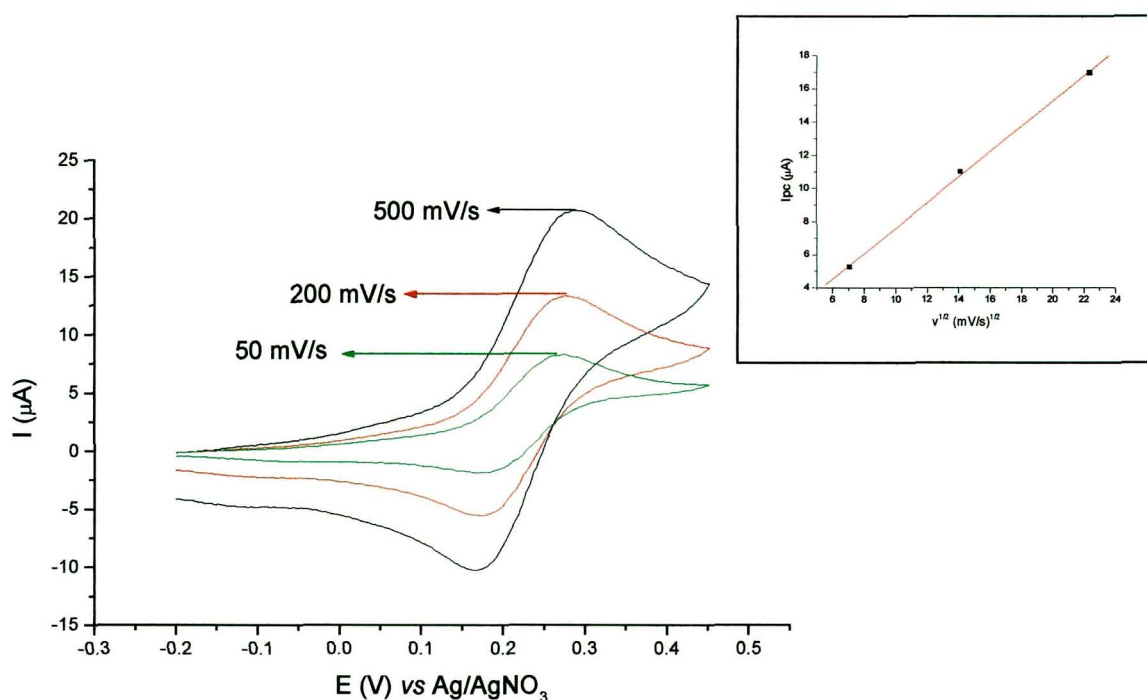


Figura 18. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) $\sim 3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila, $I = 0,10$ mol L⁻¹ (TBABF₄).

Varredura inicial anódica.

6.2.9. ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DE $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

A **Figura 19** apresenta o comportamento espectroeletróquímico do composto (**8**) quando submetido a uma varredura anódica de +0,05 a +0,40 V **(a)** e a um potencial de 1,25 V vs Ag/AgNO₃ **(b)**.

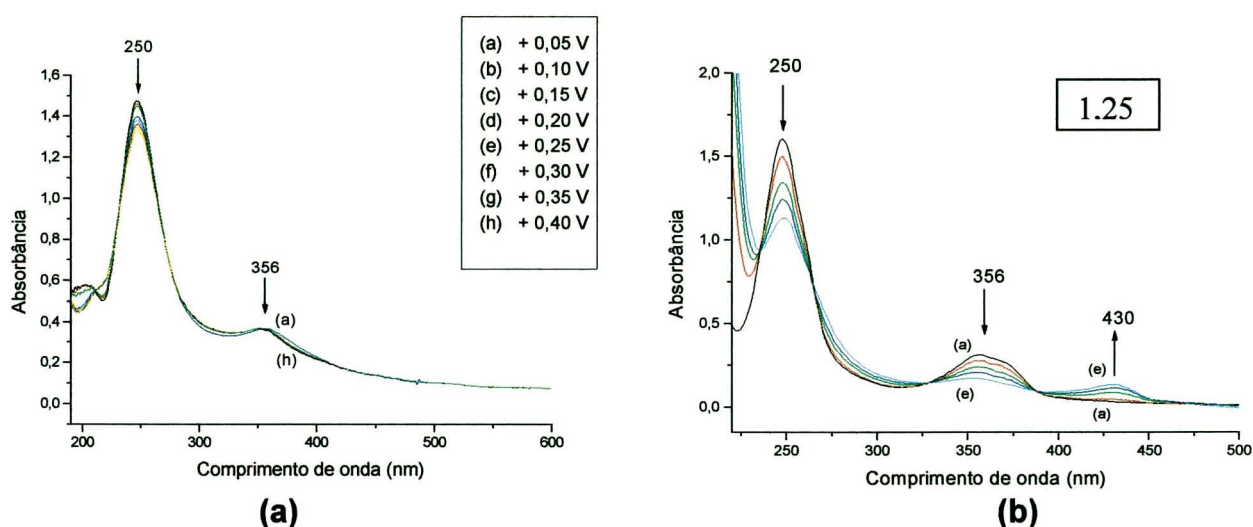


Figura 19. Comportamento espectral de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) **(a)** varredura anódica de +0,05 a +0,40 V e **(b)** submetido a +1,25 V; conc. $\sim 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TEAClO_4).

Em **19a**, na faixa de potencial na qual só se esperava a oxidação do metal, não se observou um decréscimo significativo da intensidade das bandas em 250 e em 356 nm, atribuídas a transições $\pi-\pi^*$ internas do ligante, descartando a contribuição de transições relacionadas ao metal na formação destas bandas. Quando comparado ao comportamento apresentado em **19b**, num potencial suficientemente positivo para garantir a oxidação completa tanto

do metal quanto do ligante (+ 1,25 V), observou-se que a intensidade destas bandas decresceu consideravelmente. Simultaneamente, observa-se o aparecimento de uma banda em 430 nm, que provavelmente está relacionada a uma TCLM $p\pi$ (ligante oxidado) $\rightarrow d\pi$ (Fe^{3+}).

6.2.10. ESPECTRO DE MASSA (FAB^+) DE $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (7)

O espectro de massa FAB^+ , mostrado na **Figura 20**, apresenta um envelope de picos em $m/z = 523$ coerente com a composição $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$. O pico em $m/z = 459$ refere-se à perda das moléculas axiais de metanol do íon molecular. As atribuições dos principais picos em $m/z = 523$ (íon molecular), 459, 154 (pico base) e 143, estão ilustradas na **Figura 21**.

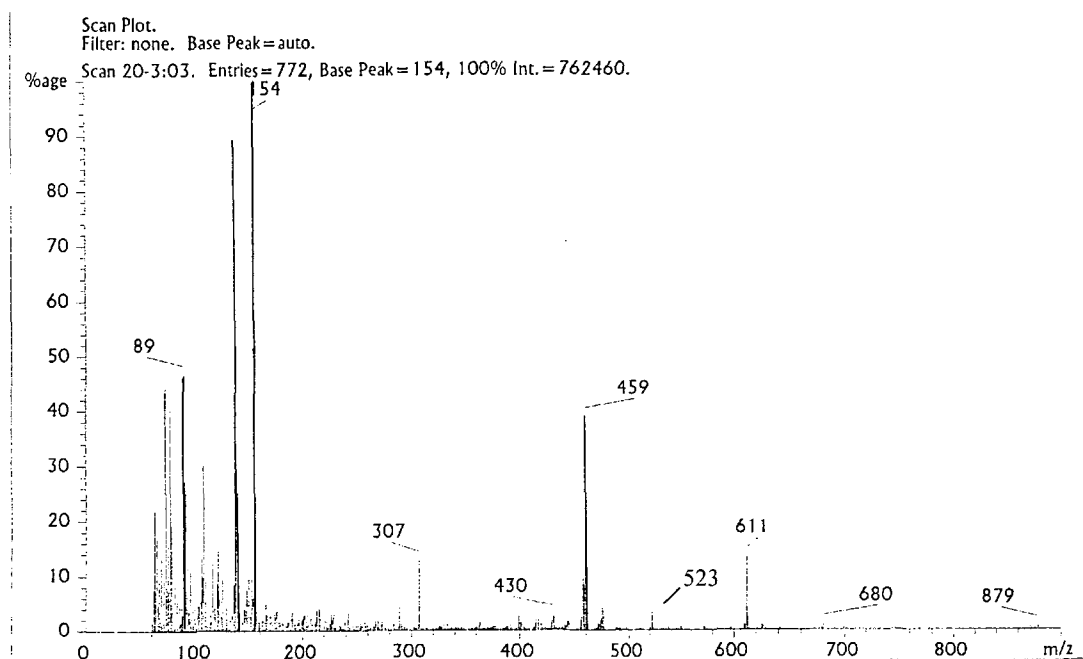


Figura 20. Espectro de Massa (FAB^+) de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (7).

Matriz: Álcool 3-nitrobenzílico (3-NBA).

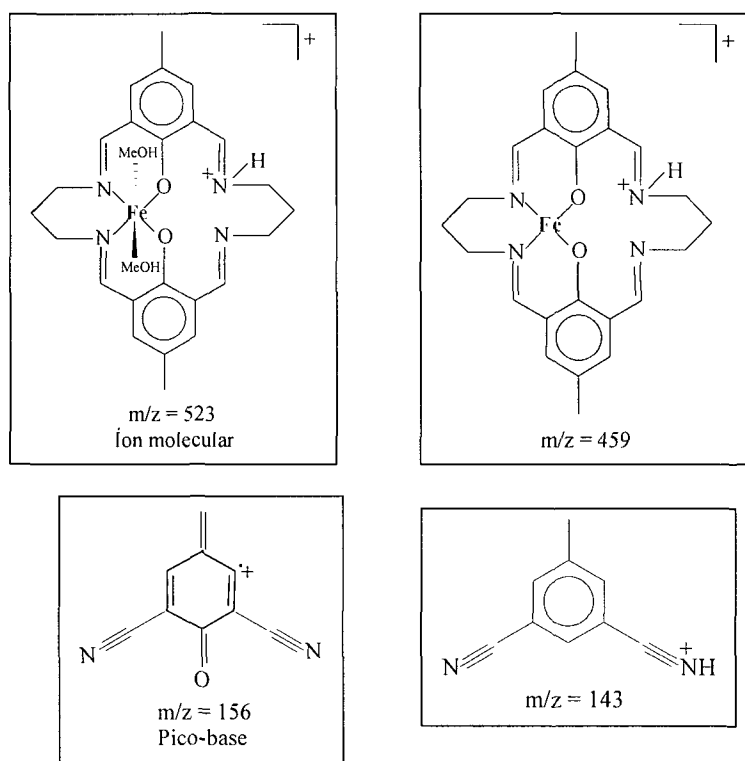


Figura 21. Atribuições dos principais picos do espectro de massa (FAB^+) de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**7**).

7. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) E $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**10**)

7.1. PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

7.1.1. $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**)

Esta síntese foi realizada em "glove-box". A uma suspensão amarela de $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,22 g, 2,0 mmol) em 80 mL de metanol foi adicionado $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ (1,36 g, 4,0 mmol), sob agitação magnética. Houve

aparecimento imediato de um sólido vermelho-tijolo em suspensão num sobrenadante esverdeado, que permaneceu sob agitação magnética por mais 1 hora até que não se percebesse mais o acúmulo do sólido. O sólido foi isolado por filtração, lavado com metanol e seco sob vácuo (0,84 g) e o filtrado verde claro foi descartado. Rendimento: 58%.

7.1.2. $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**10**)

O produto (**10**), obtido a partir de um sal de vanadila, foi sintetizado para auxiliar na interpretação das análises do composto (**9**).

Uma solução de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (0,33 g, 1,24 mmol) em 15 mL de metanol foi adicionada a uma suspensão de $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,40 g, 0,62 mmol) em 20 mL de metanol. À solução castanha resultante foi adicionado NaClO_4 (6,2 mmol) dissolvido em 5 mL de metanol, provocando a precipitação imediata de um sólido laranja. Após 30 minutos de agitação magnética, o sólido foi isolado por filtração, lavado com metanol e seco sob vácuo (0,24 g). Rendimento: 59 %

7.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (**9**) E (**10**)

7.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR

Foram obtidos ótimos resultados de análise elementar (**Tabela 7**) para o composto (**9**). Pode-se observar que a análise elementar não permite diferenciar entre as formulações para VO^{2+} e V^{2+} . Para isto, realizamos

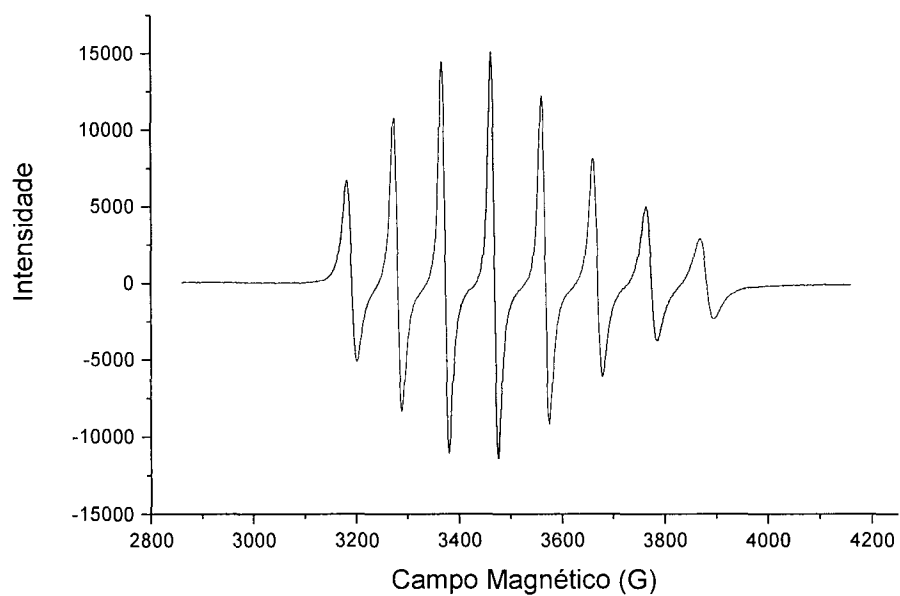
medidas de RPE e magnetoquímica, cujos resultados serão apresentados a seguir.

Tabela 7. Dados de microanálise dos produtos **(9)** e **(10)**.

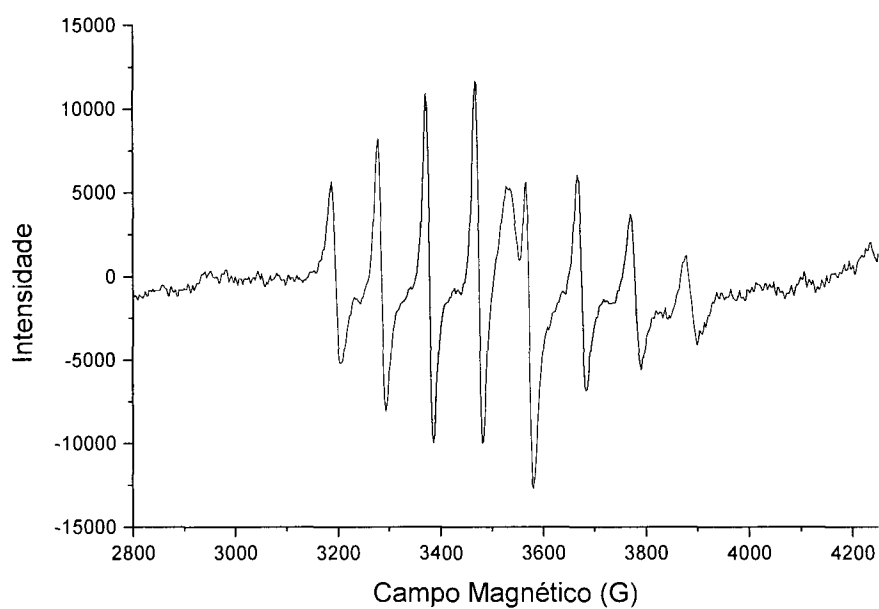
Complexo		C (%)	H (%)	N (%)
[VO(tidf-H ₂)(H ₂ O)](BF ₄) ₂	Calculado	43,47	4,56	8,47
[V(tidf-H ₂)(H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	Calculado	43,34	4,85	8,42
(9)	Obtido	43,55	4,94	8,50
[VO(tidf-H ₂)](ClO ₄) ₂ (10)	Calculado	43,00	4,21	8,36
	Obtido	46,43	4,50	8,89

7.2.2. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

Os espectros de RPE dos produtos **(9)** e **(10)**, à temperatura ambiente, são muito similares (**Figura 22**). Os perfis e os parâmetros dos espectros de RPE à temperatura ambiente confirmam a presença de vanádio(IV) nos dois complexos, **(9)** e **(10)**. Sendo o número de linhas determinado por $2nI + 1$ (n = número de núcleos paramagnéticos por molécula e I = momento orbital de spin nuclear), a ocorrência de oito linhas caracteriza uma molécula contendo um núcleo paramagnético com $I = 7/2$, como é o caso do VO²⁺ ($S = 1/2$). Estes valores também estão de acordo com aqueles encontrados na literatura para vanadila neste mesmo tipo de ambiente químico (VON₂O₂) (**Figura 23**)^{49a}.



(a)



(b)

Figura 22. Espectros de RPE de (a) (9) e (b) $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (10), em acetonitrila à temperatura ambiente.

Tabela 8. Dados de RPE de **(9)**, $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ **(10)** e de outros complexos citados na literatura.

Complexo	g	A (G)
(9)	2,014	100
$[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (10)	2,015	100
$[\text{VO}(\text{naphbutra})]^{49a}$	2,017	95
$[\text{VO}(\text{naphpn})]^{49a}$	2,035	100

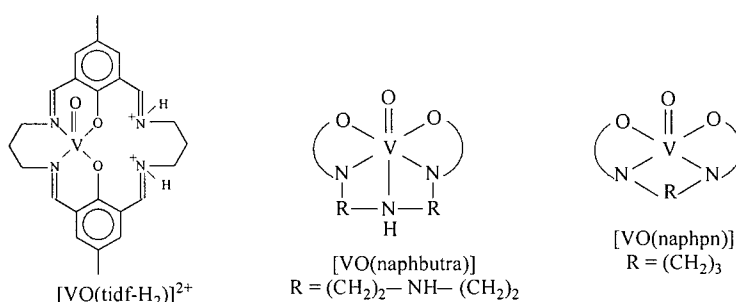


Figura 23. Complexos contendo vanadila ligada a N_2O_2 no plano equatorial.

Para o íon V^{2+} , o valor de l continua sendo $7/2$, mas o momento orbital de spin eletrônico (S) passa a ser $3/2$, devido à uma configuração d^3 , fazendo com que o espectro esperado seja mais complexo. Neste caso, a resolução das oito linhas diminui consideravelmente e há uma separação nítida dos parâmetros axiais e perpendiculares no espectro^{49b}.

7.2.3. MAGNETOQUÍMICA

Medidas de susceptibilidade magnética dos dois complexos no estado sólido permitiram chegar aos seguintes valores de momento magnético, à temperatura ambiente: $1,78 \mu_B$ **(9)** e $1,72 \mu_B$ **(10)**. Estes valores estão de acordo com o valor esperado ($\mu_{\text{ef}} = 1,7$ a $1,8 \mu_B$) para um comportamento

paramagnético "*spin only*" com $S = 1/2$, como é o caso dos complexos contendo o íon vanadila, VO^{2+} .⁴⁷

7.2.4. ESPECTROMETRIA DE MASSA (FAB^+) DE (9)

O espectro de massa FAB^+ , apresentado na **Figura 24**, apresenta um envelope de picos concordante com a composição $[\text{VO}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ para o cátion complexo. O pico base, em $m/z = 470$, refere-se à perda da molécula de água axial no fragmento remanescente. Uma representação desta espécie é apresentada ao lado do espectro na **Figura 24**.

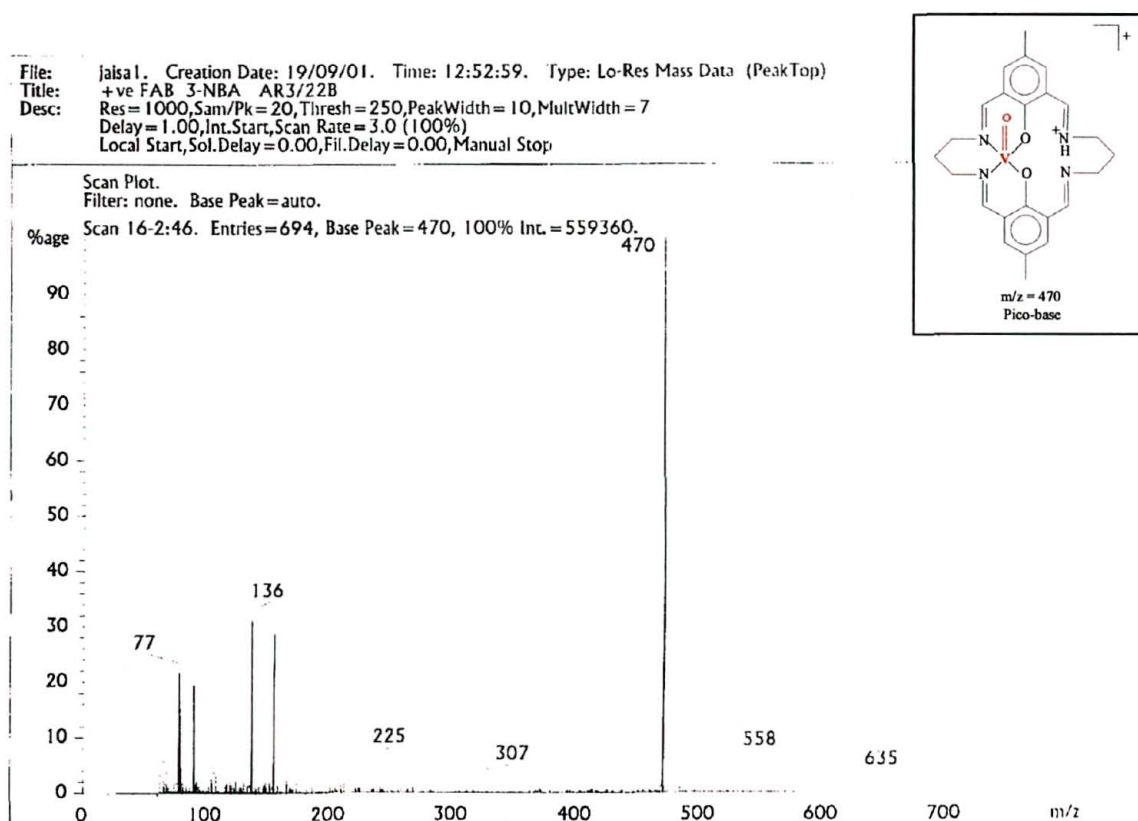


Figura 24. Espectro de Massa (FAB^+) obtido para $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (9).

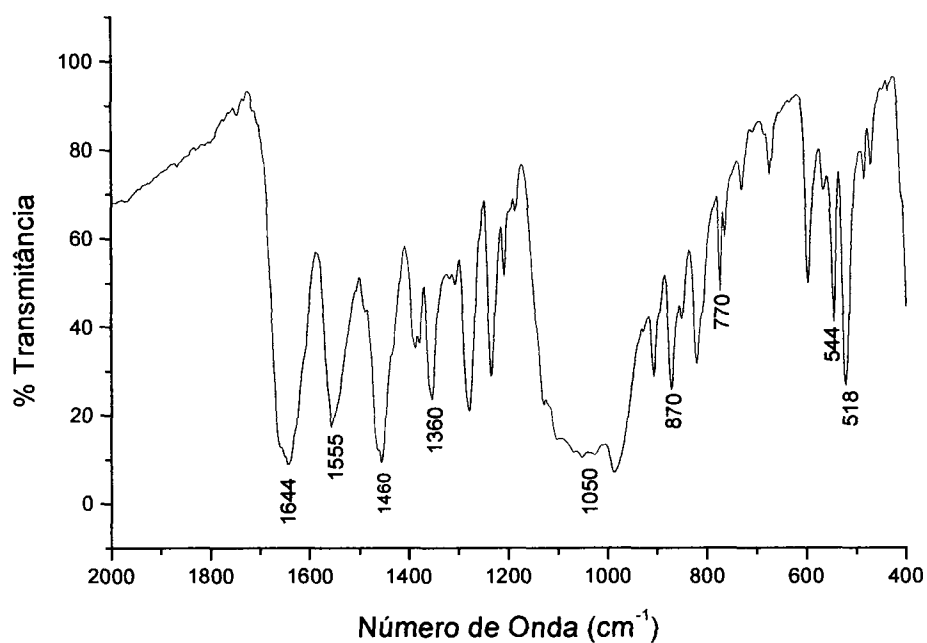
Pico-base: $m/z = 470$, Int. = 559360. Matriz: Álcool 3-nitrobenzílico.

7.2.5. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

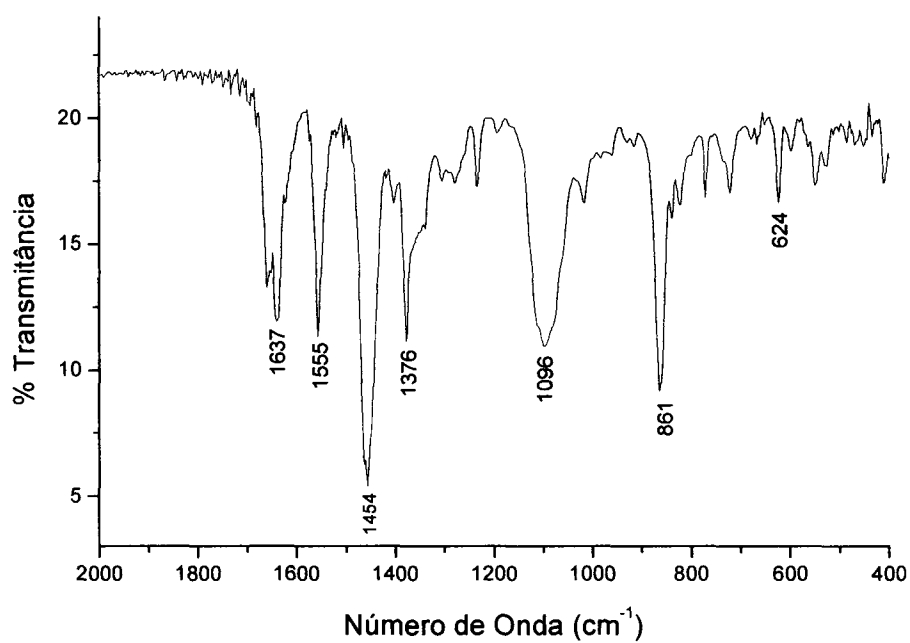
A **Figura 25** mostra os espectros no infravermelho dos produtos **(9)** e **(10)**. As bandas típicas do ligante aparecem em 1644 **(a)** e 1637 cm^{-1} **(b)** para o modo $\nu(\text{C}=\text{N})$, e em 1555 cm^{-1} para os dois compostos, atribuído a $\nu(\text{C}-\text{O})$.

Na **Figura 25a** a banda forte alargada centrada em 1050 cm^{-1} é atribuída a $\nu_s(\text{B}-\text{F})$, enquanto que as bandas em 773 e 544 cm^{-1} (fortes) são relativas aos modos de vibração $\delta(\text{B}-\text{F})$ do contraíon tetrafluoroborato⁴⁴. A banda forte em 870 cm^{-1} é atribuída a um $\nu(\text{V}=\text{O})$, e reforça a formulação $[\text{VO}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ para o produto **(9)**. Apesar de não esperarmos interações intermoleculares $\text{V}=\text{O}\dots\text{V}=\text{O}$ neste composto, devido à ocupação da sexta posição de coordenação do vanádio por uma molécula de água, esta banda está localizada na mesma região da vibração observada para o complexo $[\text{VO}(\text{tadf})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(6)** (844 cm^{-1}), no qual estas interações intermoleculares ocorrem⁴⁶.

Para o produto $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ **(10)** (**Figura 25b**) este modo de vibração aparece como uma banda forte em 861 cm^{-1} . As bandas relacionadas a $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ dos íons perclorato são observadas em 1096 (forte) e 624 cm^{-1} (média)⁴⁴.



(a)



(b)

Figura 25. Espectros no infravermelho de (a) $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (9) e (b) $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (10), em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em 1460/1454 e 1360/1376 cm^{-1} .

7.2.6. TESTES DE SOLUBILIDADE

O produto **(9)** mostrou-se solúvel em metanol, acetonitrila e água, e insolúvel em tetraidrofurano (thf) e diclorometano.

O produto **(10)** apresentou-se parcialmente solúvel somente em acetonitrila à quente, e insolúvel nos demais solventes testados para o composto **(9)**. A explicação para esta diferença de solubilidade pode ser atribuída, em parte, à ausência de um sexto ligante na posição axial no complexo **(10)**, o que leva a fortes interações intermoleculares do tipo $V=O \dots V=O$, similares às apresentadas pelo produto **(6)**, $[VO(tadf)] \cdot H_2O$ ⁴⁶.

7.2.7. VOLTAMETRIA CÍCLICA

O voltamograma cíclico do composto **(9)** em acetonitrila é apresentado na **Figura 26**. Observa-se um par de ondas com potencial de pico anódico (E_{pa}) de 0,82 V, vs Ag/AgNO₃, e uma separação de picos anódico e catódico (ΔE_p) de 80 mV. Apesar deste valor de ΔE_p ser superior ao esperado para processos reversíveis, não se observa seu aumento com o aumento da velocidade de varredura. O valor de I_{pc}/I_{pa} aproxima-se de 1 para todas as velocidades de varredura e $I_{pc} \times v^{1/2}$ tem um comportamento linear (o gráfico $I_{pc} \times v^{1/2}$ é apresentado no canto superior direito da **Figura 26**). Pode-se atribuir o processo a uma oxidação monoeletrônica $V^{IV}(VO^{2+}) \rightarrow V^V(VO_2^+)$ reversível com $E_{1/2} = 0,78$ V.

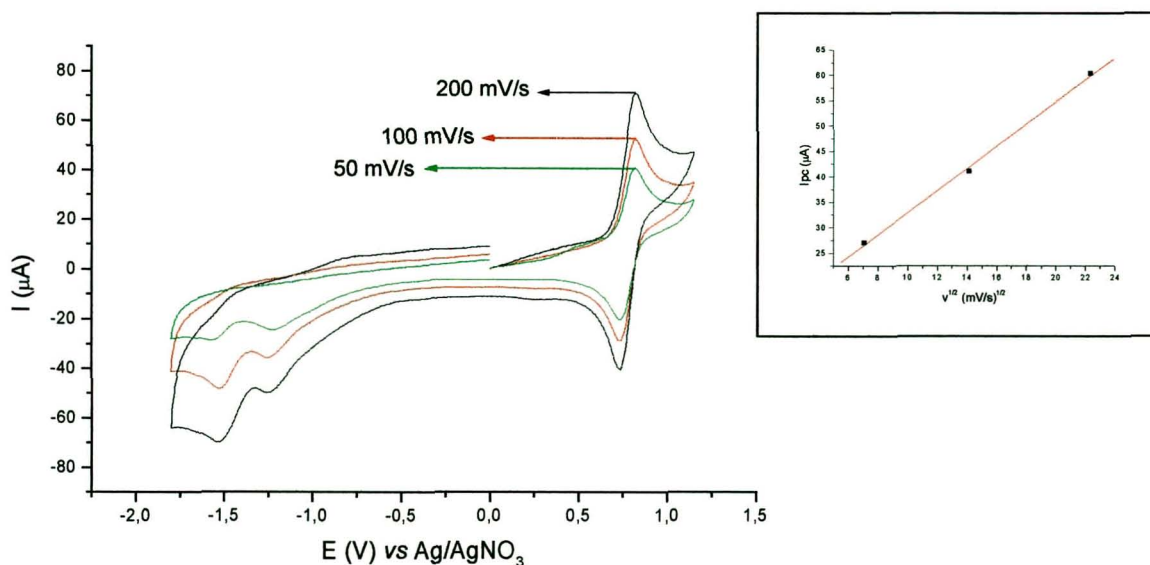


Figura 26. Voltamograma cíclico $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**), $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TEAClO_4). Varredura inicial anódica. **(b)** Gráfico $i_{pc} \times v^{1/2}$.

As duas ondas irreversíveis observadas abaixo de $-1,0 \text{ V}$ na redução do composto (**9**) são atribuídas a processos redox centrados no ligante, como discutido na eletroquímica do complexo $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (seção 4.2.2., pág. 31). O voltamograma cíclico de redução deste composto, sobreposto ao de (**9**), é reapresentado na **Figura 27**.

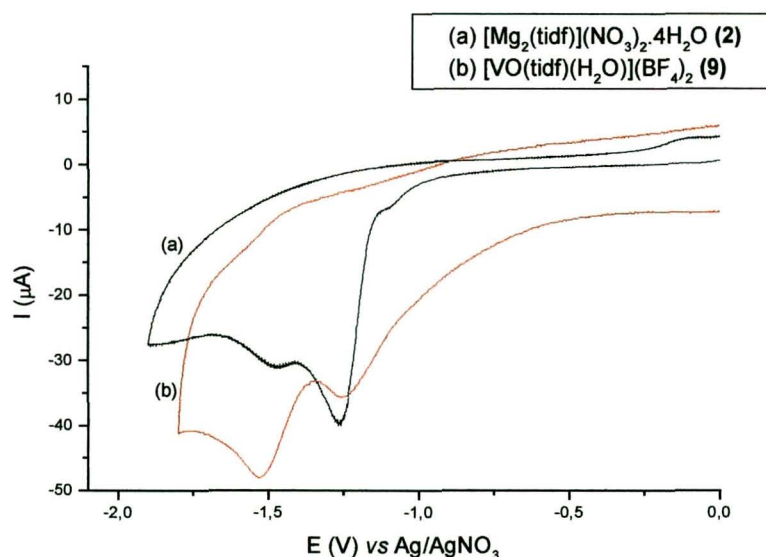


Figura 27. Voltamograma cíclico de $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (a) e de $[\text{VO}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) (b), varredura catódica. Em acetonitrila, conc. $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TBABF₄).

O voltamograma cíclico do composto (**10**) em acetonitrila (**Figura 28**), apresenta um par de ondas na mesma região de potencial que o VC de (**9**), com potencial de pico anódico (E_{pa}) de 0,88 V, vs Ag/AgNO₃, e uma separação de picos anódico e catódico (ΔE_p) de 100 mV. A baixíssima solubilidade do composto em acetonitrila comprometeu a qualidade do voltamograma obtido.

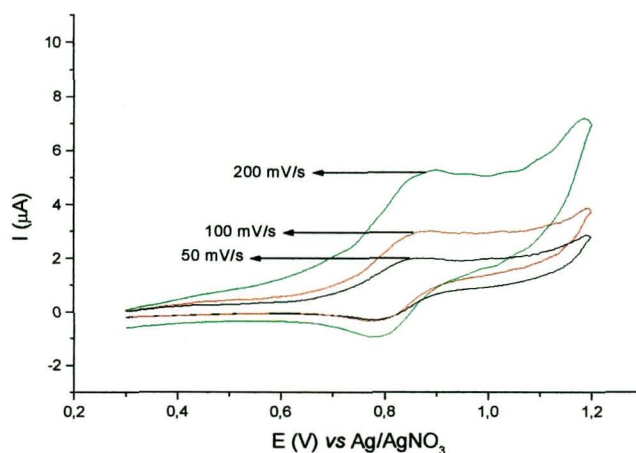
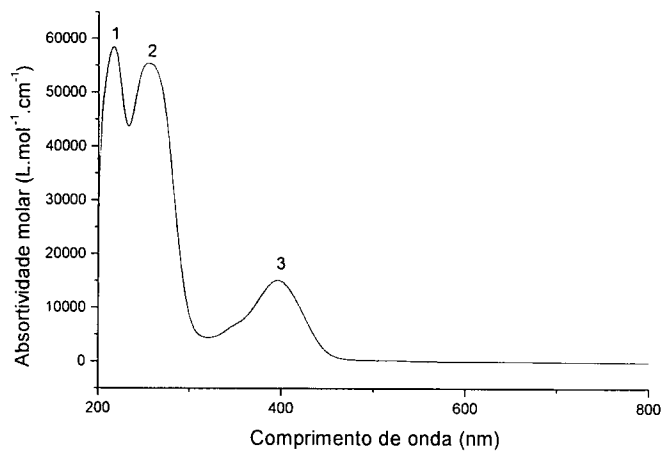


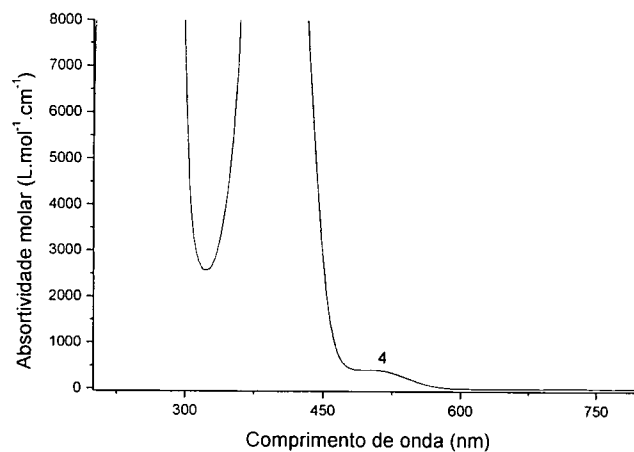
Figura 28. Voltamograma cíclico $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**10**), $\sim 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila, $I = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (TEAClO₄). Varredura inicial anódica.

7.2.8. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS

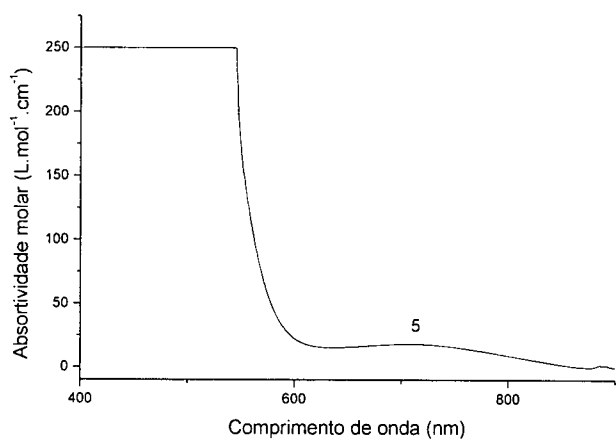
Os espectros de UV-VIS de $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) são apresentados na **Figura 29**.



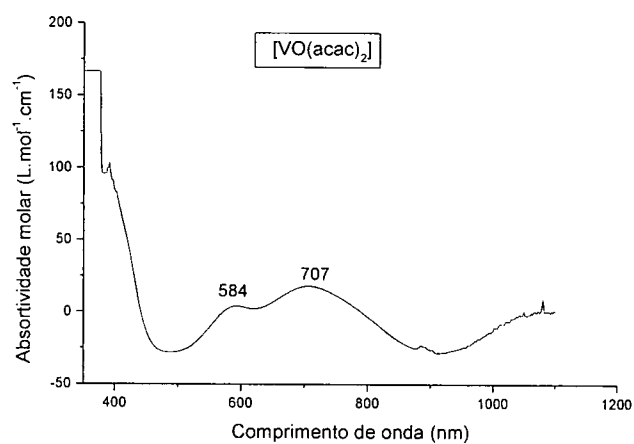
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 29. (a), (b), (c) Espectros no UV-vis de $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) e (d) de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, todos em acetonitrila.

As bandas 1 (217 nm) e 2 (255 nm) foram atribuídas às transições $\pi-\pi^*$ internas do ligante tidf. As bandas 4 (510 nm) e 5 (707 nm) foram atribuídas a transições do tipo d-d da vanadila, respectivamente. A atribuição da banda 3 será feita no estudo espectroeletroquímico apresentado a seguir. A **Figura 29d** ainda apresenta o espectro do complexo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, onde observa-se a similaridade da banda larga e de baixa intensidade em 707 nm com a banda 5 em **29c**.

O espectro no UV-VIS de $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**10**) é bastante similar ao de (**9**) e é apresentado na **Figura 30**. A baixa solubilidade de (**10**) em acetonitrila dificultou o registro de um espectro em concentrações elevadas para a detecção da banda 5. O espectro do sólido em nujol apresentou muitos ruídos na região de 700 nm.

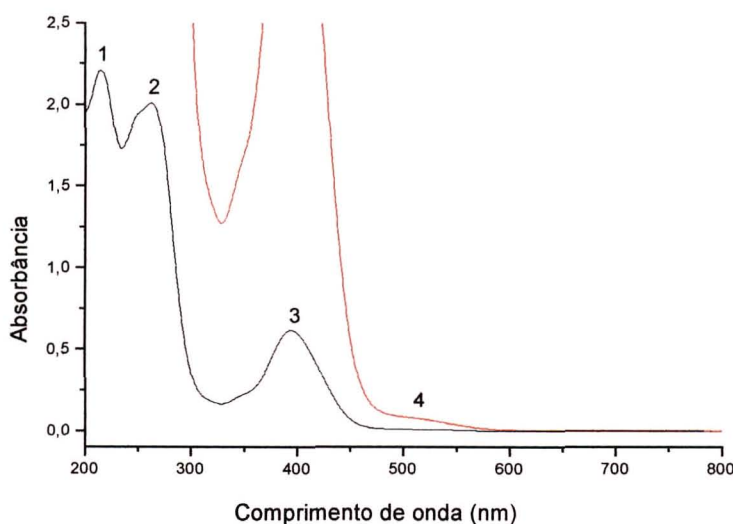


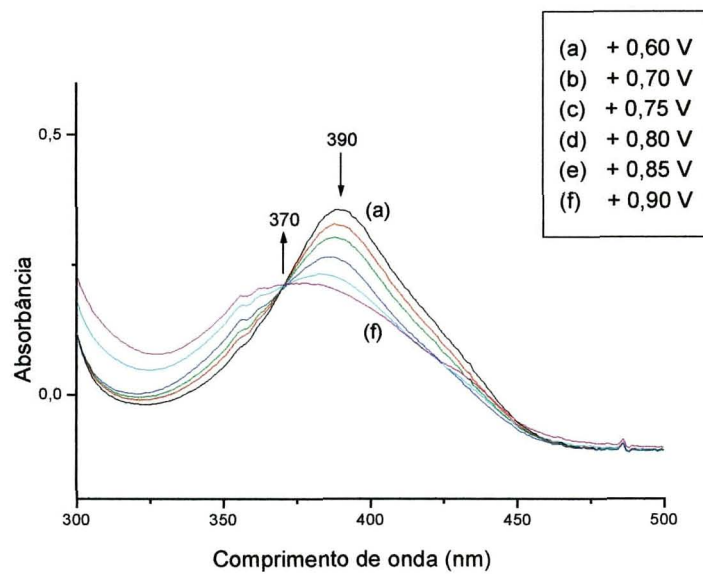
Figura 30. Espectro no UV-VIS de $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**10**), em acetonitrila.

7.2.9. ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DE $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**)

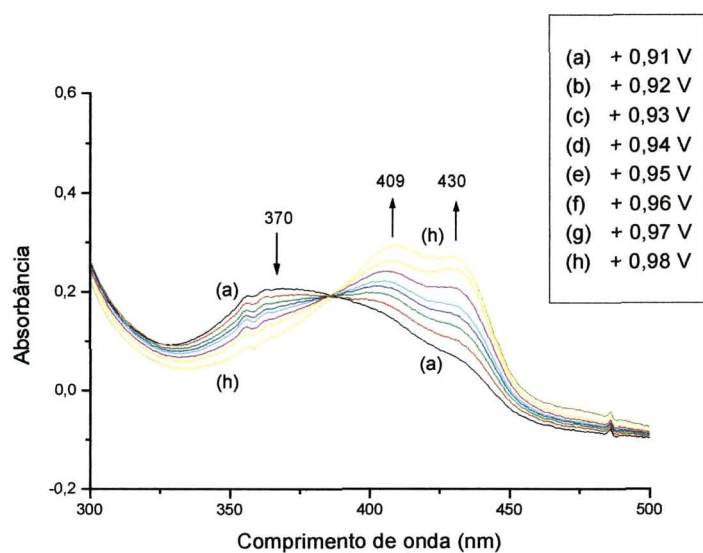
A espectroeletroquímica deste complexo envolveu processos de oxidação e redução tanto do metal, quanto do ligante.

A oxidação foi realizada fazendo-se uma varredura anódica de potencial de 0,60 a 0,98 V. O comportamento das bandas no UV-VIS durante a varredura pode ser observado na **Figura 31**. Separando-se a varredura em duas partes, pode-se notar que de 0,60 a 0,90 V (**Figura 31a**) há um decréscimo de intensidade da banda 3, em 390 nm. Sabendo-se que (**9**) tem um $E_{1/2} = 0,78$ V, associado ao par redox $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$, podemos atribuir a banda 3 a uma transição TCLM. Ao final da primeira varredura (+0,60 a +0,90 V) restou uma banda larga com um máximo em 370 nm. Esta banda pode ser atribuída a uma transição interna $\pi-\pi^*$ do ligante tidf. A atribuição se justifica porque a banda sofre decréscimo de intensidade entre +0,91 e +0,98 V (**Figura 31b**), que é a faixa de potencial em que o ligante tidf sofre oxidação irreversível ($E_{\text{pa}} = 1,1$ V), como visto na **Figura 6** da página 31. A banda em 370 nm é a provável causa do ombro observado na região de maior energia da banda 3.

As bandas em 409 e 430 nm podem ser atribuídas a transições internas $\pi-\pi^*$ do ligante oxidado, ou a transições TCLM macrocíclico oxidado $\rightarrow \text{V}^{\text{V}}$ (VO_2^+). A primeira atribuição tem suporte quando comparamos as intensidades das bandas em 409 e 430 nm com a da banda em 370 nm. As três bandas têm intensidades muito próximas ($\epsilon \sim 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



(a)



(b)

Figura 31. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) com varredura anódica de **(a)** + 0,60 a + 0,90 V e **(b)** + 0,91 a + 0,98 V.

O processo inverso, ou seja, numa varredura catódica de + 0,90 a 0,1 V aplicada ao complexo oxidado (**Figura 32**), regenera a banda em 390 nm,

mostrando que o processo redox nesta faixa de potencial é reversível. Portanto, este experimento reforça a nossa hipótese de que a banda 3 em 390 nm realmente tem alguma contribuição de uma transição de transferência de carga envolvendo o metal, por causa da reversibilidade do processo eletroquímico e também por observar-se o decréscimo desta banda mesmo em potenciais em que o ligante **não** é eletroativo.

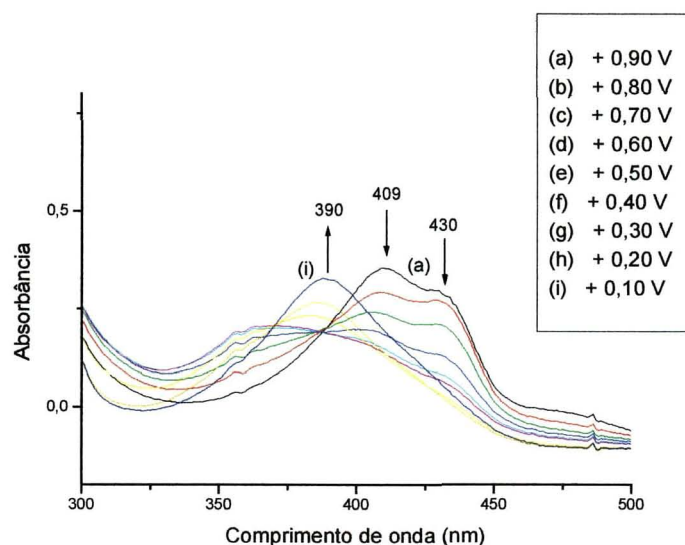


Figura 32. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (9) com varredura catódica de + 0,90 a + 0,10 V.

Alguns estudos com complexos contendo tidf ou ligantes análogos, como $[\text{Cu}_2(\text{tidf})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³⁶ e $[\text{FePb}(\text{L})(\text{NCS})(\text{dmf})(\text{ClO}_4)]$ ⁵⁰, onde L está representado na **Figura 33**, têm atribuído a transições internas do ligante do tipo $\pi-\pi^*$ todas as bandas observadas na região de 300-400 nm.

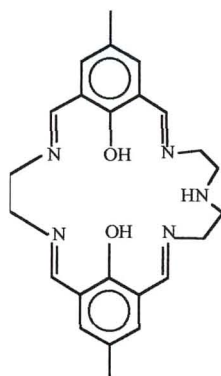


Figura 33. Estrutura do ligante L em $[\text{FePb}(\text{L})(\text{NCS})(\text{dmf})(\text{ClO}_4)]$.

Num terceiro experimento, foi realizada uma varredura catódica de 0 a $-1,31 \text{ V}$ (**Figura 34**). Em potenciais finais tão negativos, as bandas 1 e 2, referentes às transições internas do ligante (212 e 265 nm) desaparecem, dando lugar a uma nova banda em 230 nm, com a mesma atribuição. Este comportamento é observado em uma faixa de potenciais em que o ligante sofre redução irreversível (E_{pc} em $-1,3$ e $-1,5 \text{ V}$), como mostrado previamente (**Figura 7**, pág. 33).

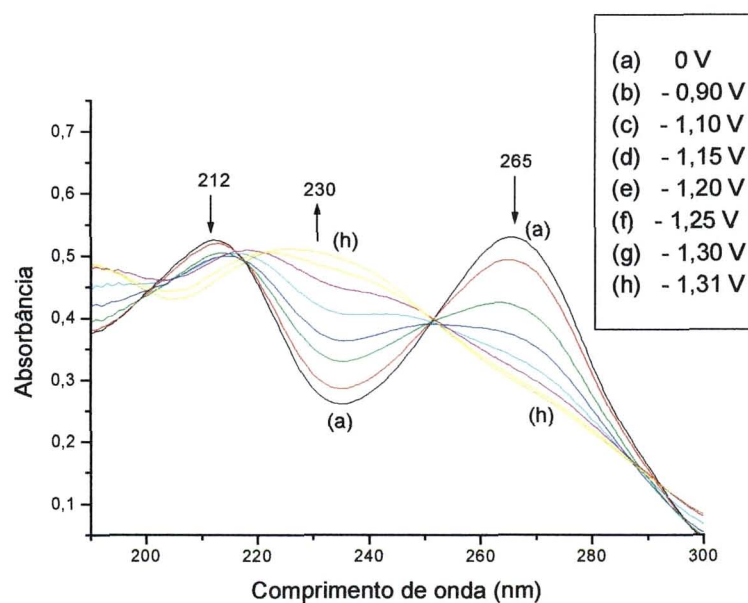


Figura 34. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) com varredura catódica de 0,0 a $-1,31 \text{ V}$.

A **Tabela 9** resume as bandas observadas no espectro no UV-vis para $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) e suas respectivas atribuições.

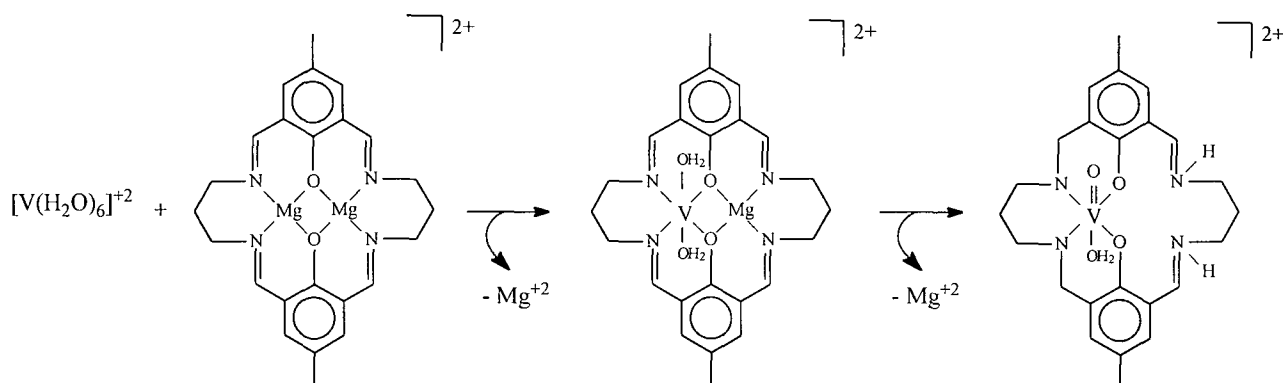
Tabela 9. Resumo das bandas de UV-vis de $[\text{VO}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e suas atribuições.

Banda (λ (nm))	ε ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)*	Atribuição
217	$\sim 10^4$	π - π^* (tidf)
255	$\sim 10^4$	π - π^* (tidf)
370	$\sim 10^4$	π - π^* (tidf oxidado)
390	$\sim 10^4$	TCLM tidf $\rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$ (VO^{2+})
409 e 430	$\sim 10^4$	π - π^* (tidf oxidado)
510	$\sim 10^2$	d-d (V^{IV})
707	~ 75	d-d (V^{IV})

* valores de ε determinados pela Lei de Beer, $A = \varepsilon bc$.

Todas as tentativas de obtenção de um complexo de vanádio(II) com o ligante tidf levaram à formação do complexo (**9**), contendo a forma oxidada mais estável do metal, ou seja, oxovanádio(IV) (VO^{2+}). Mesmo partindo-se de um sal de V^{II} , $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, em condições rígidas de atmosfera inerte (“glove-box” com $[\text{O}_2] < 0,1$ ppm) e com uso de solventes exaustivamente desaerados, o produto (**9**) foi formado com alto rendimento (58%). Este resultado é coerente com o comportamento eletroquímico de (**9**), que mostrou inequivocamente que o par redox $\text{V}^{\text{III}}(\text{tidf-H}_2)/\text{V}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)$ tem um potencial formal de redução mais negativo que aquele atribuído ao par $[\text{Mg}^{\text{II}}(\text{tidf})]^{2+}/[\text{Mg}^{\text{II}}(\text{tidf})]^+$. Portanto, espera-se que o íon de vanádio(II) não seja

estabilizado pelo ligante tidf. Uma possível racionalização para este comportamento está representada na equação abaixo (**Esquema 13**):



Esquema 13. Proposta para formação do produto $[VO(tidf-H_2)(H_2O)](BF_4)_2$ (**9**).

De acordo com o **Esquema 7**, duas das quatro ligações imínicas foram convertidas em aminas, concomitante à protonação das iminas remanescentes, provavelmente através dos hidrogênios do solvente (CH_3OH). Esta hipótese é coerente com a presença de um ombro em $\approx 3100\text{ cm}^{-1}$ presente no espectro no infravermelho de $[VO(tidf-H_2)(H_2O)](BF_4)_2$ (**9**) (**Figura 35**), atribuída ao $\nu(N-H)$. A bandas em 3480 cm^{-1} foi atribuída ao $\nu(O-H)$. Além disso, a protonação dos nitrogênios imínicos é justificada pela presença do contraíon BF_4^- (veja **Figura 25a**, pág. 62), que faz o balanço de carga do íon complexo $2+$.

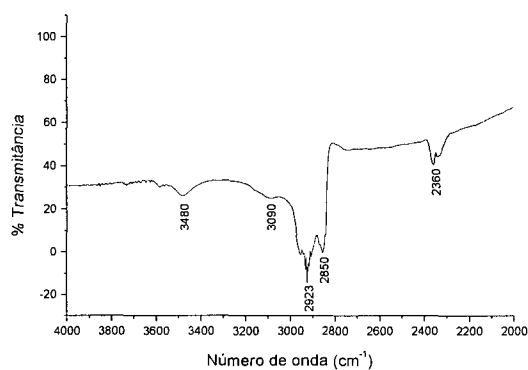


Figura 35. Espectro no infravermelho de $[VO(tidf-H_2)(H_2O)](BF_4)_2$ (**9**), em nujol.

As bandas típicas do nujol aparecem em 2923 , 2850 e 2360 cm^{-1} .

Portanto, uma melhor representação do cátion complexo **(9)** seria $[\text{VO}(\text{dadidf}-\text{H}_2)]^{2+}$, onde dadidf seria o ligante diaminodiiminodifenólico. A pequena diferença entre os valores de potenciais de pico anódicos de $[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ **(9)** (0,82 V) e $[\text{VO}(\text{tidf})](\text{ClO}_4)_2$ **(10)** (0,88 V) pode ser justificada pela diferença no microambiente em torno do metal. Diferenças desta ordem foram descritas para os complexos $[\text{Cu}_2(\text{tidf})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que estão representados na **Figura 36** ³⁶.

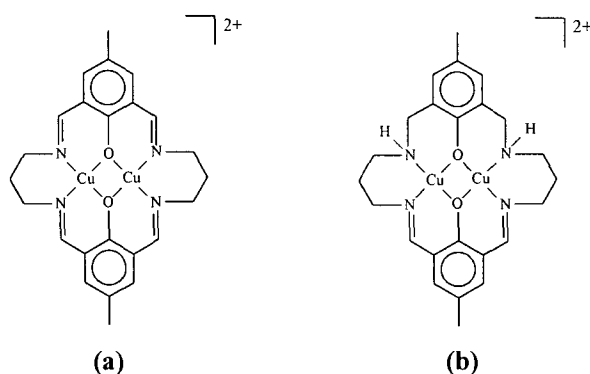


Figura 36. Complexos **(a)** $[\text{Cu}_2(\text{tidf})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e **(b)** $[\text{Cu}_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

8. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ **(11)** E $[\text{VOFe}(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ **(12)**

8.1. PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

8.1.1. $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ **(11)**

Inicialmente, este complexo binuclear foi obtido em pequena quantidade, e sob a forma de monocristais, que foram isolados como uma das frações da síntese do produto $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(8)**, armazenado à baixa temperatura (-20°C).

Uma síntese racional deste produto foi realizada e é descrita a seguir.

O complexo mononuclear $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**) (0,34 g, 0,47 mmol) foi suspenso em 35 mL de metanol. A esta suspensão foi adicionado $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ sólido (0,18 g, 0,42 mmol), que se dissolveu completamente, não alterando a aparência da suspensão marrom avermelhada. O sólido suspenso foi removido por filtração e descartado. Após 16 horas sob agitação magnética, trietilamina (0,13 mL, 0,94 mmol) foi adicionada à solução sem observar-se mudança de cor no sistema. Após 1,5 horas de agitação magnética, a solução marrom avermelhada foi armazenada à baixa temperatura (-4°C). Após 5 dias, cristais pretos foram isolados por filtração e lavados com metanol gelado e secos sob vácuo (0,24 g). Rendimento: 60%

8.1.2. $[\text{VOFe}(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ (**12**)

A uma solução do complexo mononuclear $[\text{VO}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**9**) (0,59 g, 0,89 mmol), em 45 mL de acetonitrila, foi adicionada trietilamina (0,25 mL, 1,8 mmol), provocando floculação do complexo. Em seguida, foi adicionado $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ sólido (0,32 g, 0,75 mmol), sob agitação magnética, havendo a precipitação imediata de um sólido marrom claro muito fino. O sistema ficou sob refluxo por 18 horas, período em que houve o acúmulo de mais sólido e uma mudança de cor para uma tonalidade levemente mais escura. Removido o refluxo e após a decantação do sólido, a mistura foi filtrada e o produto lavado com acetonitrila e seco sob vácuo (0,51 g). O filtrado laranja claro foi concentrado até cerca da metade de seu volume e a ele foi

adicionado éter etílico como sobrecamada. Após 4 dias em repouso, e com a precipitação de um pó marrom claro, alguns cristais escuros começaram a se formar nas paredes do balão, à temperatura ambiente. Esperou-se que os cristais atingissem um tamanho adequado para análise por difratometria de raios-X, e, com uma pipeta de Pasteur (em “glove-box”) removeu-se o sobrenadante do balão, juntamente com o pó marrom. Rendimento: 70% (0,51g).

8.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (11) E (12)

8.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR

Foram obtidos bons resultados de análise elementar (**Tabela 10**) para o composto **(11)**. Para o produto **(13)**, o alto valor de carbono encontrado sugere a presença de impurezas orgânicas no composto não purificado.

Tabela 10. Dados de microanálise dos complexos $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ **(11)** e $[\text{VOFe}(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ **(12)**.

Complexo		C (%)	H (%)	N (%)
$[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (11)	Calculado	39,98	5,03	6,66
	Obtido	41,00	5,33	7,04
$[\text{VOFe}(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ (12)	Calculado	43,06	4,10	10,76
	Obtido	45,10	4,09	10,08

8.2.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A representação ORTEP da estrutura de $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**11**) (**Figura 37**) revelou um complexo binuclear totalmente simétrico, contendo dois centros de ferro(II) hexacoordenados. Cada íon de ferro está ligado a dois nitrogênios imínicos e a dois átomos de oxigênio de fenolatos no plano equatorial. Os oxigênios de fenolatos (O1 e O1') funcionam como pontes entre os dois metais. As posições axiais de ambos os centros metálicos são ocupadas por moléculas de metanol, conferindo uma geometria pseudo-octaédrica aos metais. A carga 2+ do cátion é balanceada por dois íons perclorato, que não estão mostrados na **Figura 37**.

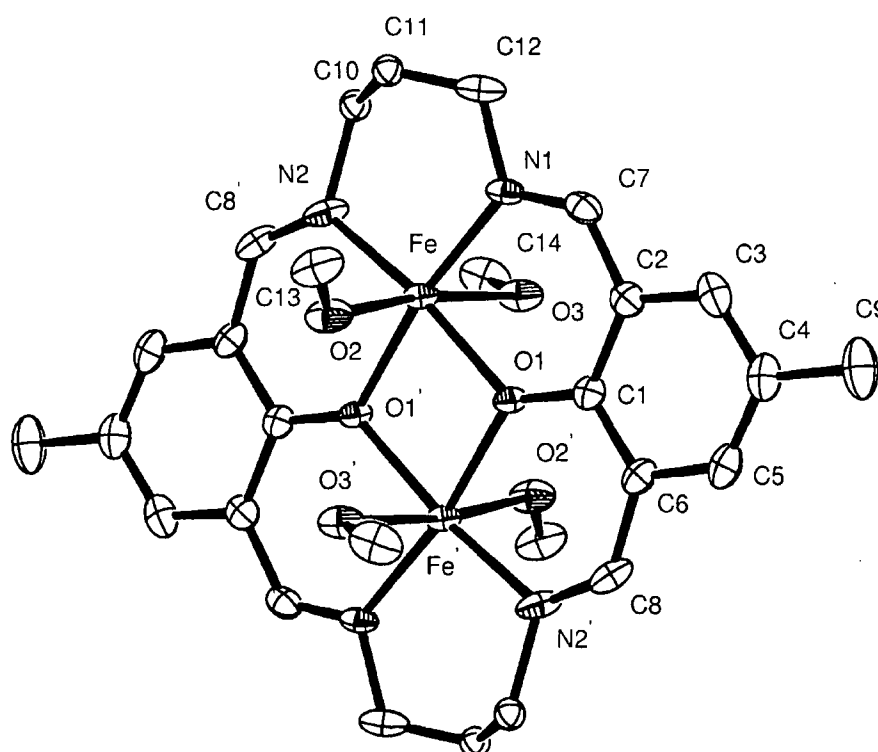


Figura 37. Representação da estrutura molecular de $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**11**). Desenho usando ORTEP-3 para Windows (elipsóides 20%).

Os principais comprimentos e ângulos de ligação estão listados na **Tabela 11** e os principais dados cristalográficos listados na **Tabela 12**. No plano FeN_2O_2 a distância média Fe-O(fenolato) é de 2,057 Å, que é muito próxima da distância média Fe-N, 2,059 Å. A distância média Fe-O axial é de 2,26 Å, mostrando um alongamento significativo.

Tabela 11. Distâncias (Å) e ângulos (graus) de ligações selecionadas para $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**11**).

Comp. de ligação (Å)		Ângulos de ligação (graus)		Ângulos de ligação (graus)	
Fe - O(1)	2,050(3)	O(1) - Fe - O(1)'	81,89(14)	O(2) - Fe - O(1)'	86,36(16)
Fe - O(1)'	2,065(3)	O(1) - Fe - N(1)	89,33(16)	O(3) - Fe - N(1)	87,99(15)
Fe - O(2)	2,161(5)	O(1) - Fe - N(2)	169,69(15)	O(3) - Fe - N(2)	90,54(18)
Fe - O(3)	2,352(4)	O(1) - Fe - O(3)	85,51(14)	O(3) - Fe - O(1)'	88,56(13)
Fe - N(1)	2,067(4)	O(2) - Fe - N(1)	96,34(18)	O(3) - Fe - O(2)	173,20(14)
Fe - N(2)	2,051(5)	O(2) - Fe - N(2)	93,8(2)	N(1) - Fe - N(2)	100,07(19)
		O(2) - Fe - O(1)	89,29(17)	N(1) - Fe - O(1)'	170,79(16)
				N(2) - Fe - O(1)'	88,50(16)

Tabela 12. Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura para **(11)**.

Fórmula Empírica	$C_{28}H_{42}Cl_2Fe_2N_4O_{14}$	
Massa molar	841,26	
Comprimento de onda	0,71073 Å (Mo- K_{α})	
Sistema cristalino	monoclínico	
Grupo espacial	C2/c (n° 15)	
Dimensões da célula unitária	$a = 20,6903(14)$ Å	$\beta = 99,911(6)^{\circ}$
	$b = 11,0827(11)$ Å	$V = 3625,3(6)$ Å ³
	$c = 16,0494(15)$ Å	$Z = 4$
Índices R finais [$I > 2\sigma_I$]	$R1 = 0,059$, $wR2 = 0,149$	
Método de Refinamento	mín. quad. de matriz completa	

Coleção de dados KappaCCD, Programa WinGX, Correção ABS MULTISCAN. Ref.: SHELXL-97.

Problemas com o difratômetro empregado nas medidas de difratometria de raios-X impossibilitaram a resolução da estrutura do produto **(12)**, de forma que estes resultados não puderam ser inseridos neste trabalho. Estamos aguardando o recebimento dos dados estruturais.

A caracterização completa dos complexos **(11)** e **(12)** ficou prejudicada pelo prazo de encerramento deste trabalho, uma vez que foram as últimas sínteses realizadas. Entretanto, a finalização das análises para identificação destes compostos ainda será realizada.

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposta inicial deste trabalho envolvia a síntese de complexos mono- e binucleares contendo ferro(II) e vanádio(II) utilizando o ligante macrocíclico saturado tadf (tetraaminodifenol). A escolha deste ligante deveu-se a seu alto caráter *N,O*-doador, capaz de conferir uma maior capacidade redutora a centros metálicos envolvidos em processos de redução de substratos. Considerando o processo de fixação de nitrogênio, o maior caráter doador σ do tadf, quando comparado ao ligante tetraaminodifenólico (tidf), aumenta as expectativas de ligação de N_2 ou outros substratos insaturados ao centro metálico. Entretanto, o grande número de etapas que envolve a síntese deste ligante, somado aos baixos rendimentos totais nas preparações dos complexos binucleares a partir do precursor 4-metil-2,6-diformilfenol, além do alto custo deste reagente de partida (US\$ 100/g), foram fatores que inviabilizaram os trabalhos com tadf.

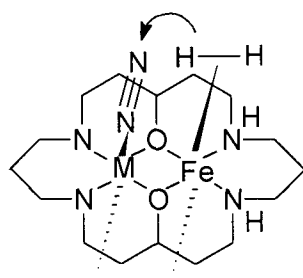
As sínteses dos complexos mononucleares com o ligante tidf, $[Fe(tidf)(CH_3OH)_2](NO_3)_2$ (**7**), $[Fe(tidf)(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**8**) e $[VO(tidf)(H_2O)](BF_4)_2$ (**9**) foram realizadas com sucesso, e a utilização destes como precursores de complexos binucleares do tipo $[Fe^II M^II(tidf)(solv)_n](X)_2$ (solv = solvente, $n = 2-4$, $X = NO_3^-$, ClO_4^- ou BF_4^-) foi satisfatória na preparação de $[Fe_2(tidf)(CH_3OH)_4](ClO_4)_2$ (**11**) e $[VOFe(tidf)(CH_3CN)_2](BF_4)_2$ (**12**), apesar destes dois últimos requererem ainda uma caracterização mais completa.

A caracterização do produto $[VO(tidf)(H_2O)](BF_4)_2$ (**9**) indicou inequivocamente a presença do oxovanádio(IV), ao invés de vanádio(II). Este resultado inesperado, partindo-se de um reagente de vanádio(II), nos levou a

considerar a redução de duas das quatro funções imina do ligante tidf, simultaneamente à oxidação do vanádio(II). Este resultado reforçou nossas expectativas de que ligantes com boa capacidade doadora, como aminas, alcóxidos e tiolatos sejam os mais adequados para a síntese de modelos funcionais das nitrogenases.

10. TRABALHOS FUTUROS

Outros íons metálicos poderão ser empregados para ocupar a posição de **M**, na busca por complexos binucleares heterometálicos. O uso de molibdênio, tungstênio e rutênio permitirá a aproximação com os modelos de Hidai.²⁸ A extensão para ósmio poderá trazer resultados interessantes devido ao aumento da densidade eletrônica. Espera-se um aumento da eficiência na etapa de protonação dos substratos devido ao efeito de vizinhança proporcionado pelo sistema macrocíclico, como ilustra o **Esquema 14** abaixo.



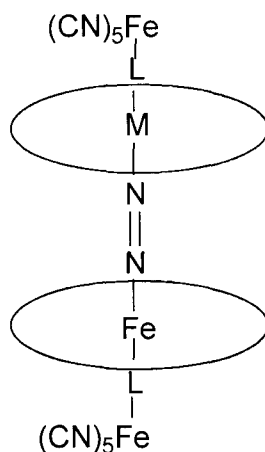
efeito de vizinhança

Esquema 14. Efeito de vizinhança esperado para complexos macrocíclicos binucleares com N_2 e H_2 coordenados a metais adjacentes.

Estudos de reatividade dos complexos mono- e binucleares quanto à substituição das posições axiais, ocupadas por moléculas de solvente, por moléculas de interesse, como N_2 , CO , CN^- , acetileno, ciclopropeno e H_2 , além

da determinação de constantes de estabilidade serão de grande importância na continuidade deste projeto.

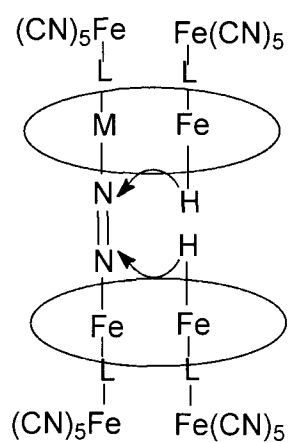
Uma perspectiva bastante interessante é obter complexos macrocíclicos binucleares em que N_2 ou intermediários da sua redução (N_2H_2 , diazeno e N_2H_4 , hidrazina) atuem como ponte entre dois centros metálicos (**Esquema 15**). Estudos desta natureza foram conduzidos por Sellmann e colaboradores¹⁰, que descreveram a síntese de $[FeL-N_2H_2-FeL]$, onde L = é o ligante macrocíclico sulfurado $[(C_6H_5S_2)(\mu_2-EtNHEt)(S_2C_6H_5)]$. Sellmann fez uma reflexão muito elegante do modo de ligação da molécula de N_2 no cofator das nitrogenases, baseado na estrutura de raios-X do seu compostos modelo. Entretanto, os seus esforços para a síntese de um complexo “sanduíche” contendo N_2 não tiveram sucesso.



Esquema 15. Complexos macrocíclico binucleares ligados em ponte por N_2 .

Uma outra possível extensão do nosso trabalho seria a preparação de supermoléculas polinucleares como representado no **Esquema 16**. O efeito supramolecular poderá produzir resultados inéditos. É interessante notar que

este modelo contém sete átomos de ferro e um heteroátomo, M, assim como observado nos cofatores das nitrogenases FeMo e VFe.



Esquema 16. Supramolécula análoga aos cofatores FeMoco e FeVco.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EADY, R. R.; LEIGH, G. J.. Metals in the nitrogenases. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2739-2747, 1994.
2. KIM, J.; REES, D. C.. Nitrogenase and biological nitrogen fixation. **Biochemistry**, v. 33, n. 2, p. 389-397, 1994.
3. LEIGH, G. J.. Fixing nitrogen any which way. **Science**, v. 279, p. 506-507, 1998.
4. (a) HOWARD, J. B.; REES, D. C.. Structural basis of biological nitrogen fixation. **Chem. Rev.**, v. 96, p. 2965-2982, 1996. (b) SCHINDELIN, H.; KISKER, C.; SCHLESSMAN, J. L.; HOWARD, J. B.; REES, D. C. **Nature**, p. 370, 1997.
5. FRYSUK, M. D.; JOHNSON, S. A. The continuing story of dinitrogen activation. **Coord. Chem. Rev.**, v. 200-2002, p. 379-409, 2000.
6. (a) BORTELS, H.; **Arch. Mikrobiol.**, v.1, p. 333, 1930. (b) BORTELS, H. **Zentralbl. Bakteriол. Parasitenkd. Infektionskr., Abt.** v. 2, p. 193, 1936.
7. LEIGH, G. J.. A fixation with fixation. **Science**, v. 268, p. 827-828, 1995.
8. EADY, R. R.. Structure-function relationships of alternative nitrogenases. **Chem. Rev.**, v. 96, p. 3013-3030, 1996.
9. CHIU, H. J.; PETERS, J. W.; LANZILOTTA, W. N.; RYLE, M. J.; SEEFELDT, L. C.; HOWARD, J. B.; REES, D. C.. MgATP-bound and nucleotide-free structures of a nitrogenase protein complex between the Leu 127 Δ -Fe-protein and the MoFe-protein. **Biochemistry**, v. 40, p. 641-650, 2001.
10. SELLMANN, D.; SUTTER, J.. In quest of competitive catalysts for nitrogenases and other metal sulfur enzymes. **Acc. Chem. Res.**, v. 30, p. 460, 1997.

11. EADY, R. R.; ROBSON, R. L.; RICHARDSON, T. H.; MILLER, R. W.; HAWKINS, M.. The vanadium nitrogenase of *Azobacter croococcum*. **Chem. Rev.**, v. 244, p. 197-207, 1987.
12. LEIGH, G. J.. Dinitrogen coordination chemistry and the new nitrogenases. **New. J. Chem.**, v. 18, p. 157-161, 1994.
13. REHDER, D.. Vanadium nitrogenase. **J. Inorg. Biochem.**, p. 133-136, 2000.
14. JIA, G.. An acidic η^2 -dihydrogen complex protaonating coordinated dinitrogen **Inorg. Chem.**, v. 30, p. 593-594, 1991.
15. HENDERSON, R. A.. Inorganic reaction mechanisms: the bioinorganic-organometallic interface. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 503-504, 1995.
16. HELLEREN, C. A.; HENDERSON, R. A.; LEIGH, G. J.. The mechanism of displacement of dihydrogen and dinitrogen from iron, ruthenium and osmium hydrides and implications for models of nitrogenase action. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, p. 1213-1220, 1999.
17. LEIGH, G. J.; GIMENEZ-TENORIO, M.. Exchange of dinitrogen between iron and molybdenum centers and the reduction of dinitrogen bound to iron - implications for the chemistry of nitrogenases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, p. 5862-5863, 1991.
18. CHATT J.; LEIGH G. J.. Nitrogen fixation. **Chem. Soc. Rev.**, v. 1 121. 1972.
19. LAPLAZA, C. E.; CUMMINS, C. C.. Dinitrogen cleavage by a three-coordinate molybdenum(III) complex. **Science**, v. 268, p. 861, 1995.
20. PICKETT, C. J.; TALARMIN, J.. Electrosynthesis of ammonia. **Nature**, v. 317, p. 652-653, 1985.
21. HASLETT, T. L.; FEDRIGO, S.; BOSNICK, K.; MOSKOVITS, M.; DUARTE, H. A.; SALAHUB, D.. Binary iron-dinitrogen compounds synthesized by co-deposition

- of mass-selected Fe, Fe-2, and Fe-3 with N-2. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 122, p. 603-614, 2000.
22. (a) ALLEN, A. D.; SENOFF, C. V.. Nitrogenopentammineruthenium(2) complexes.. **Chem. Comm.**, p. 621, 1965. (b) SENOFF, C. V. The discovery of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ - a case of serendipity and the scientific method. **J. Chem. Educ.**, v. 67, p. 368, 1990.
23. FERGUSON, R.; SOLARI, E.; FLORIANI, C.; OSELLA, D.; RAVERA, M.; RE, N.; CHIESI-VILLA, A.; RIZZOLI, C.. Stepwise reduction of dinitrogen occurring on a divanadium model compound: a synthetic, structural, magnetic, electrochemical, and theoretical investigation on the $[\text{V}=\text{N}=\text{N}=\text{V}]^{n+}$ [$n = 4-6$] based complexes **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, p. 10104-10115, 1997.
24. BAZHENOVA, T. A.; SHILOV, A. E.. Nitrogen fixation in solution. **Coord. Chem. Rev.**, v. 144, p. 69-145, 1995.
25. GAMBAROTA, S.. Dinitrogen fixation and activation after 30 years: a puzzle still unsolved. **J. Organometal. Chem.** v. 500, p. 117-126, 1995.
26. NIKONOVA, L. A.; OVCHARENKO, A. G.; EFIMOV, O. N.; AVILOV, V. A.; SHILOV, A. E.. **Kinet. Katal.**, v. 8, p. 1602-, 1972.
27. LEIGH, G. J.; GIMENEZ-TENORIO, M.. The reactions of $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2][\text{BPh}_4]$ with allenes and acetylenes, and the reduction of cyclopropene by molybdenum nitrogenases. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 522-524, 1991.
28. (a) HIDAI, M.; TAKAHASHI, T.; YOKOTAKE, I.; UCHIDA, Y.. Reactions of ligating dinitrogen with alcohols or metal hydrides. **Chem. Lett.**, p. 645-646, 1980. (b) NISHIBAYASHI, Y.; TAKEMOTO, S.; SHOTARO, I.; HIDAI, M. Formation of ammonia in the reactions of a tungsten dinitrogen with ruthenium dihydrogen

- complexes under mild reactions conditions. **Inorg. Chem.**, v. 39, p. 5946-5957, 2000.
29. FRYSTUK, M. D.; LOVE, J. B.; RETTIG, S. J.; YOUNG, V. G.. Transformation of coordinated dinitrogen by reaction with dihydrogen and primary silanes. **Science**, v. 275, 1445-1447, 1997.
30. NISHIBAYASHI, Y.; IWAI, S.; HIDAI, M.. Bimetallic system for nitrogen fixation: ruthenium-assisted protonation of coordinated N₂ on tungsten with H₂. *Science*, v. 279, p. 540-542, 1998.
31. ROBSON, R.. Complexes of binucleating ligands. Part II. Novel complexes of a macrocyclic binucleating ligand. *Aust. J. Chem.*, v. 23, p. 2217, 1970.
32. (a) OKAWA, S. K.. Binuclear metal complexes. III. Preparation and properties of mononuclear and binuclear copper(II) and nickel(II): complexes of new macrocycles and their related ligands. **Bull. Chem. Soc. Jap.**, v. 45, p. 1759-1764, 1972. (b) LAMBERT, S. L.; HENDRICKSON, D. N.. Magnetic exchange interactions in binuclear transition-metal complexes. 20. Variation in magnetic exchange interaction for a series of metal(II) complexes of a binucleating ligand. **Inorg. Chem.**, v. 18, p. 2683-2686, 1979. (c) GAGNÉ, R. R.; HENLING, L. M.; KISTENMACHER, T. J.. Crystal and molecular structure of a mixed-valent copper(II)-copper(I)-macrocyclic ligand complex. **Inorg. Chem.**, v. 19, p. 1226-1231, 1980. (d) SPIRO, C. L.; LAMBERT, S. L.; SMITH, T. J.; DUESLER, E. N.; GAGNÉ, R. R.; HENDRICKSON, D. N.. Binuclear complexes of macrocyclic ligands: variation of magnetic exchange interaction in a series of six-coordinated iron(II), cobalt(II), and nickel(II) complexes and the X-ray structure of a binuclear iron(II) macrocyclic ligand complex. **Inorg. Chem.**, v. 20, p. 1229-1237, 1981. (e) THOMPSON, L. K.; MANDAL, S. K.; TANDON, S. S.;

- BRIDSON, J. N. PARK, M. K.. Magnetostructural correlations in bis(μ_2 -phenoxide)-bridged macrocyclic dinuclear copper(II) complexes. Influence of electron-withdrawing substituents on exchange coupling. **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 3117-3125, 1996. (f) GAGNÉ, R. R.; SPIRO, C. L.; SMITH, T. J.; HAMANN, C. A.; THIES, W. R.; SHIEMKE, A. K.. The synthesis, redox properties, and ligand binding of heterobinuclear transition-metal macrocyclic ligand complexes. Measurement of an apparent delocalization energy in a mixed-valent $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ complex. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 103, p. 4073-4081, 1981.
33. OKAWA, H.; FURUTACHI, H.; FENTON, D. E.. Heterodinuclear metal complexes of phenol-based compartmental macrocycles. **Coord. Chem. Rev.**, v. 174, p. 51-75, 1998.
34. (a) DUTTA, S. K.; WERNER, R.; FLÖRKE, U.; MOHANTA, S.; NANDA, K. K.; HAASE, W.; NAG, K.. Model compounds for iron proteins. Structures and magnetic, spectroscopic, and redox properties of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}$ and $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}]_2\text{O}$ complexes with (μ -carboxylato)bis(μ -phenoxo)dimetalate and (μ -oxo)diiron(III) cores. **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 2292-2300, 1996. (b) NANDA, K. K.; DUTTA, S. K.; BAITALIK, S.; VENKATSUBRAMANIAM, K.; NAG, K.. Hydroxide-bridged diiron(III) complexes of tetraamidiphenol macrocyclic ligands: structure and properties. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, p. 1239, 1995. (c) NANDA, K. K.; DAS, R.; THOMPSON, L. K.; VENKATSUBRAMANIAM, K.; NAG, K.. Combined effect of phenoxy and carboxylate bridges on magnetic properties of a series of macrocyclic dinickel complexes. **Inorg. Chem.**, v. 33, p. 5934-5939, 1994. (d) MOHANTA, S.; NANDA, K. K.; GHOSH, S.; MUKHERJEE, M.; HELLIWELL, M.; NAG, K.. Macrocyclic dimeric vanadium(IV) and

- heterodinuclear vanadium(IV)-nickel(II) complexes. Structure, magnetic, electronic and redox properties. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, p. 4233, 1996.
35. PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F., **Purification of Laboratory Chemicals**. 3 ed. Butterworth Heenemann: Oxford, 1997.
36. MANDAL, S. K.; THOMPSON, L. K.; NAG, K.; CHARLAND, J. P.; GABE, E. J.. Synthesis, structure, and electrochemistry of a novel macrocyclic dicopper(II) complex. Four one-electron-transfer steps producing binuclear copper(III) and copper(I) species and mixed-valence-state species. **Inorg. Chem.**, v. 26, p. 1391-1395, 1987.
37. MOHANTA, S.; BAITALIK, S.; DUTTA, S. K.; ADHIKARY, B.. Synthesis, characterization, magnetic and electrochemical studies of homo- and heterodinuclear complexes of a macrocyclic ligand with dissimilar compartments. **Polyhedron.**, v. 17, p. 2669-2677, 1998.
38. NUNES, F. S. Estrutura Eletrônica e Reatividade de Complexos Macrocíclicos de Ferro(II). **Tese de Doutorado**. São Paulo, p. 18, 1992.
39. HOLT D. G. L.; LARKWORTHY, L. F.; POVEY, D. C.; SMITH, G. W.; LEIGH, G. J.. facile synthesis of complexes of vanadium(II) and the crystal and molecular-structures of hexaaquavanadium(II) trifluoromethylsulphonate **Inorg. Chim. Acta.**, v. 169, p. 201-205, 1990.
40. ROBSON, R.. Complexes of binucleating ligands. Part III. Novel complexes of a macrocyclic binucleating ligand. **Aust. J. Chem.**, v. 23, p. 2225, 1970.
41. SCHRÖDER, M.; ATKINS, A. J.; BLACK, D.; BLAKE, A. J.; MARIN-BECERRA, A. PARSONS, S.; RAMIREZ, L.. Schiff-base compartmental macrocyclic complexes. **Chem. Commun.**, p. 457-464, 1996.

42. KIMURA, S.; BILL, E.; BOTHE, E.; WEYHERMÜLLER, T.; WIEGHARDT, K.. Phenylthyl radical complexes of gallium(III), iron(III), and cobalt(III) and comparison with their phenoxil analogues. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, p. 6025-6039.
43. MANDAL, S. K.; NAG, K.. Dinuclear metal complexes. Parte 3. Preparation and properties of hydroxo-bridged dicopper(II) complexes. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2141-2149, 1984.
44. NAKAMOTO, K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley: New York, v. 1, p. 87, 1986.
45. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.. **Identificação de compostos orgânicos**. Guanabara Koogan AS: Rio de Janeiro, 1979.
46. DAS, R.; NANDA, K. K.; MUKHERJEE, A. K.; MUKHERJEE, M.; HELLIWELL, M.; NAG, K.. Macrocyclic oxovanadium(IV) complexes: structure, magnetochemistry and electrochemistry. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2241, 1993.
47. HUHEEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.. Principles of Structure and Reactivity. 4th ed., Harper Collins: New York, p. 465, 1993.
48. PARISH, R.V.. "NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy", Ellis Horwood, 1990.
49. (a) AMER, S. A.; GABER, M.; ISSA, R. M.. Synthesis and properties of the binuclear vanadium(III) and oxovanadium(IV) chelates with tetradentate schiff bases. **Polyhedron**, v. 7, p. 2635-2640, 1988. (b) MORRIS, R. J.; WILSON, S. R.; GIROLAMI, G. S.. Vanadium(II) alkyls. Synthesis and X-ray crystal structures of trans-VMe₂(dmpe)₂ and cis-V(CH₂SiMe₃)₂(dmpe)₂. **J. Organometal. Chem.** v. 480, p. 1-9, 1994.

50. FURUTACHI, H.; ISHIDA, A.; MIYASAKA, H.; FUKITA, N.; OHBA, M.; OKAWA, H.; KOIKAWA, M.. Fe^{II}Pb^{II} and Fe^{III} complexes of macrocyclic compartmental ligands: different cyclization in stepwise template synthesis using Fe^{II}/Pb^{II} or Fe^{III}/Pb^{II} pairs. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 367-372, 1999.
51. EARNSHAW, A.. Introduction to magnetochemistry. London: Academic Press, 115p, 1968.
52. DRAGO, R. S.;. **Physical methods in chemistry**. Philadelphia: W. B. Saunders Company, 1977.
53. McGraw-Hill Book Company. International critical tables. New York, v. 6, 1929.
54. KAHN, O.. Molecular magnetism. New York, VCH, 1993.
55. O'CONNOR, C. J.. Magnetochemistry – Advances in theory and experimentation. **Prog. Inorg. Chem.**, v. 29, 203-283, 1982.

ANEXO 1. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA [Fe(tidf)(CH₃OH)₂](NO₃)₂ (7).

Table S1. Crystal data and structure refinement for [Fe(tidf)(MeOH)₂](NO₃)₂.H₂O

Empirical formula	C ₂₆ H ₃₆ Fe N ₆ O ₁₀	
Formula weight	648.46	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c (No.15)	
Unit cell dimensions	a = 26.8753(6) Å	α = 90°.
	b = 10.6551(4) Å	β = 107.450(2)°.
	c = 23.5371(7) Å	γ = 90°.
Volume	6429.9(3) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.33 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.53 mm ⁻¹	
F(000)	2720	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	3.82 to 27.90°.	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 31, -14 ≤ k ≤ 11, -30 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	18819	
Independent reflections	7413 [R(int) = 0.039]	
Reflections with I > 2σ(I)	6072	
Completeness to theta = 27.90°	96.5 %	
Tmax. and Tmin.	0.851 and 0.811	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7413 / 0 / 426	
Goodness-of-fit on F ²	0.951	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.057, wR2 = 0.163	
R indices (all data)	R1 = 0.071, wR2 = 0.175	
Largest diff. peak and hole	1.34 and -0.61 e.Å ⁻³	

There is a poorly defined five atom solvate molecule which was not identified but was modelled as 5 isotropic carbon atoms. The peak of 1.24eÅ⁻³

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows (20% ellipsoids)

Table S2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Fe}(\text{tidf})(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe	1724(1)	2609(1)	2966(1)	25(1)
O(1)	1004(1)	3164(2)	2996(1)	30(1)
O(2)	2078(1)	4246(2)	3319(1)	26(1)
O(3)	1852(1)	1924(2)	3882(1)	34(1)
O(4)	1514(1)	3447(2)	2088(1)	42(1)
O(5)	2666(1)	5327(2)	5698(1)	53(1)
O(6)	1971(1)	6276(2)	5181(1)	55(1)
O(7)	1922(1)	4398(3)	5503(1)	60(1)
O(8)	-816(1)	5920(4)	3523(1)	73(1)
O(9)	-1132(1)	5686(3)	2582(1)	57(1)
O(10)	-727(1)	7393(2)	2931(2)	64(1)
N(1)	1372(1)	843(2)	2664(1)	28(1)
N(2)	2489(1)	1969(2)	3019(1)	26(1)
N(3)	1814(1)	6446(2)	3652(1)	34(1)
N(4)	572(1)	5166(3)	3322(1)	37(1)
N(5)	2186(1)	5331(2)	5459(1)	40(1)
N(6)	-892(1)	6336(3)	3015(1)	40(1)
C(1)	673(1)	2466(3)	3151(1)	28(1)
C(2)	644(1)	1135(3)	3076(1)	28(1)
C(3)	286(1)	457(3)	3273(1)	33(1)
C(4)	-51(1)	991(3)	3558(1)	36(1)
C(5)	-37(1)	2277(3)	3613(1)	38(1)
C(6)	309(1)	3027(3)	3415(1)	33(1)
C(7)	966(1)	437(3)	2785(1)	28(1)
C(8)	290(1)	4354(3)	3489(1)	38(1)
C(9)	-400(1)	189(4)	3805(2)	46(1)
C(10)	519(1)	6528(3)	3393(2)	43(1)
C(11)	987(1)	7151(3)	3835(2)	42(1)
C(12)	1448(1)	7480(3)	3608(2)	42(1)
C(13)	2274(1)	6431(3)	4035(1)	31(1)
C(14)	2532(1)	4370(2)	3708(1)	24(1)
C(15)	2648(1)	5452(3)	4084(1)	28(1)

C(16)	3134(1)	5592(3)	4519(1)	32(1)
C(17)	3524(1)	4706(3)	4597(1)	33(1)
C(18)	3419(1)	3676(3)	4217(1)	31(1)
C(19)	2943(1)	3473(2)	3783(1)	26(1)
C(20)	2901(1)	2366(2)	3410(1)	26(1)
C(21)	4037(1)	4840(4)	5082(2)	47(1)
C(22)	2557(1)	869(3)	2671(1)	33(1)
C(23)	2204(1)	-224(3)	2715(1)	32(1)
C(24)	1633(1)	-48(3)	2365(1)	33(1)
C(25)	1814(1)	2663(3)	4369(1)	40(1)
C(26)	1558(2)	3180(4)	1518(1)	50(1)
C(27)	730(6)	4030(17)	4982(7)	228(6)
C(28)	873(2)	4897(4)	4805(2)	56(1)
C(29)	673(5)	5657(15)	5023(6)	201(5)
C(30)	524(5)	7099(12)	5199(5)	164(4)
C(31)	-23(9)	7180(19)	4783(10)	284(9)

Table S3. Bond lengths [Å] and angles [°] for [Fe(tidf)(MeOH)₂](NO₃)₂.H₂O.

Fe-O(2)	2.040(2)
Fe-O(1)	2.047(2)
Fe-N(1)	2.131(2)
Fe-N(2)	2.133(2)
Fe-O(4)	2.165(2)
Fe-O(3)	2.204(2)
O(1)-C(1)	1.291(3)
O(2)-C(14)	1.295(3)
O(3)-C(25)	1.421(4)
O(4)-C(26)	1.411(4)
O(5)-N(5)	1.245(4)
O(6)-N(5)	1.245(4)
O(7)-N(5)	1.243(4)
O(8)-N(6)	1.234(4)
O(9)-N(6)	1.241(4)
O(10)-N(6)	1.248(4)
N(1)-C(7)	1.283(3)
N(1)-C(24)	1.480(3)
N(2)-C(20)	1.281(3)
N(2)-C(22)	1.473(3)
N(3)-C(13)	1.293(4)
N(3)-C(12)	1.461(4)
N(4)-C(8)	1.286(4)
N(4)-C(10)	1.473(4)
C(1)-C(2)	1.429(4)
C(1)-C(6)	1.436(4)
C(2)-C(3)	1.389(4)
C(2)-C(7)	1.457(4)
C(3)-C(4)	1.399(4)
C(4)-C(5)	1.376(5)
C(4)-C(9)	1.509(4)
C(5)-C(6)	1.408(4)
C(6)-C(8)	1.428(4)
C(10)-C(11)	1.523(5)
C(11)-C(12)	1.528(5)
C(13)-C(15)	1.429(4)

C(14)-C(15)	1.430(4)
C(14)-C(19)	1.431(4)
C(15)-C(16)	1.404(4)
C(16)-C(17)	1.382(4)
C(17)-C(18)	1.390(4)
C(17)-C(21)	1.509(4)
C(18)-C(19)	1.394(4)
C(19)-C(20)	1.453(4)
C(22)-C(23)	1.526(4)
C(23)-C(24)	1.518(4)
C(27)-C(28)	1.128(17)
C(28)-C(29)	1.172(15)
C(29)-C(30)	1.670(17)
C(30)-C(31)	1.50(2)

O(2)-Fe-O(1)	93.98(8)
O(2)-Fe-N(1)	175.62(8)
O(1)-Fe-N(1)	86.33(8)
O(2)-Fe-N(2)	85.76(8)
O(1)-Fe-N(2)	174.53(8)
N(1)-Fe-N(2)	93.51(8)
O(2)-Fe-O(4)	89.58(8)
O(1)-Fe-O(4)	86.27(8)
N(1)-Fe-O(4)	94.80(9)
N(2)-Fe-O(4)	99.19(9)
O(2)-Fe-O(3)	88.17(8)
O(1)-Fe-O(3)	86.18(8)
N(1)-Fe-O(3)	87.50(8)
N(2)-Fe-O(3)	88.35(8)
O(4)-Fe-O(3)	171.95(9)
C(1)-O(1)-Fe	125.53(17)
C(14)-O(2)-Fe	126.96(17)
C(25)-O(3)-Fe	125.32(19)
C(26)-O(4)-Fe	138.7(2)
C(7)-N(1)-C(24)	116.5(2)
C(7)-N(1)-Fe	123.13(18)
C(24)-N(1)-Fe	119.87(17)
C(20)-N(2)-C(22)	115.9(2)

C(20)-N(2)-Fe	123.11(18)
C(22)-N(2)-Fe	120.04(17)
C(13)-N(3)-C(12)	122.8(3)
C(8)-N(4)-C(10)	122.8(3)
O(7)-N(5)-O(5)	120.0(3)
O(7)-N(5)-O(6)	120.3(3)
O(5)-N(5)-O(6)	119.7(3)
O(8)-N(6)-O(9)	119.3(3)
O(8)-N(6)-O(10)	121.0(3)
O(9)-N(6)-O(10)	119.7(3)
O(1)-C(1)-C(2)	123.6(2)
O(1)-C(1)-C(6)	119.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)	116.5(2)
C(3)-C(2)-C(1)	119.5(2)
C(3)-C(2)-C(7)	117.3(3)
C(1)-C(2)-C(7)	123.1(2)
C(2)-C(3)-C(4)	124.1(3)
C(5)-C(4)-C(3)	116.6(3)
C(5)-C(4)-C(9)	122.0(3)
C(3)-C(4)-C(9)	121.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)	122.4(3)
C(5)-C(6)-C(8)	118.0(3)
C(5)-C(6)-C(1)	120.7(3)
C(8)-C(6)-C(1)	121.2(3)
N(1)-C(7)-C(2)	126.6(3)
N(4)-C(8)-C(6)	125.6(3)
N(4)-C(10)-C(11)	114.8(3)
C(10)-C(11)-C(12)	116.9(3)
N(3)-C(12)-C(11)	113.7(3)
N(3)-C(13)-C(15)	124.6(3)
O(2)-C(14)-C(15)	120.3(2)
O(2)-C(14)-C(19)	123.2(2)
C(15)-C(14)-C(19)	116.5(2)
C(16)-C(15)-C(13)	117.4(2)
C(16)-C(15)-C(14)	121.3(3)
C(13)-C(15)-C(14)	121.3(2)
C(17)-C(16)-C(15)	121.8(3)
C(16)-C(17)-C(18)	117.0(2)

C(16)-C(17)-C(21)	121.3(3)
C(18)-C(17)-C(21)	121.7(3)
C(17)-C(18)-C(19)	124.0(3)
C(18)-C(19)-C(14)	119.4(2)
C(18)-C(19)-C(20)	117.2(2)
C(14)-C(19)-C(20)	123.4(2)
N(2)-C(20)-C(19)	126.6(2)
N(2)-C(22)-C(23)	112.7(2)
C(24)-C(23)-C(22)	114.6(2)
N(1)-C(24)-C(23)	111.6(2)
C(27)-C(28)-C(29)	98.8(10)
C(28)-C(29)-C(30)	156.8(13)
C(31)-C(30)-C(29)	98.7(12)

Table S4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Fe}(\text{tidf})(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe	23(1)	28(1)	24(1)	-3(1)	8(1)	0(1)
O(1)	25(1)	33(1)	33(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
O(2)	24(1)	28(1)	25(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
O(3)	40(1)	36(1)	27(1)	2(1)	11(1)	5(1)
O(4)	51(1)	48(1)	28(1)	6(1)	14(1)	10(1)
O(5)	60(2)	42(1)	53(1)	5(1)	9(1)	1(1)
O(6)	68(2)	39(1)	52(1)	9(1)	7(1)	4(1)
O(7)	81(2)	43(1)	55(2)	7(1)	17(1)	-17(1)
O(8)	64(2)	111(3)	44(2)	9(2)	14(1)	12(2)
O(9)	64(2)	66(2)	42(1)	-14(1)	17(1)	-23(1)
O(10)	54(2)	42(2)	83(2)	-12(1)	2(1)	-3(1)
N(1)	27(1)	30(1)	27(1)	-6(1)	8(1)	2(1)
N(2)	27(1)	29(1)	27(1)	-1(1)	12(1)	1(1)
N(3)	37(1)	26(1)	35(1)	-3(1)	8(1)	2(1)
N(4)	28(1)	38(1)	45(1)	-6(1)	10(1)	8(1)
N(5)	62(2)	31(1)	28(1)	-2(1)	13(1)	-3(1)
N(6)	31(1)	45(2)	41(1)	-5(1)	7(1)	10(1)
C(1)	21(1)	37(1)	24(1)	-3(1)	4(1)	1(1)
C(2)	22(1)	36(1)	24(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(3)	27(1)	41(2)	26(1)	-1(1)	3(1)	-5(1)
C(4)	25(1)	54(2)	29(1)	-3(1)	7(1)	-8(1)
C(5)	26(1)	55(2)	34(2)	-9(1)	13(1)	-2(1)
C(6)	26(1)	42(2)	32(1)	-7(1)	10(1)	1(1)
C(7)	27(1)	29(1)	27(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C(8)	28(1)	49(2)	40(2)	-10(1)	12(1)	7(1)
C(9)	37(2)	64(2)	40(2)	-2(2)	15(1)	-13(2)
C(10)	36(2)	38(2)	52(2)	-4(1)	9(1)	11(1)
C(11)	45(2)	35(2)	45(2)	-7(1)	11(1)	10(1)
C(12)	44(2)	26(1)	51(2)	0(1)	6(1)	6(1)
C(13)	40(2)	27(1)	26(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
C(14)	27(1)	27(1)	20(1)	2(1)	10(1)	-3(1)
C(15)	33(1)	29(1)	24(1)	1(1)	9(1)	-2(1)

C(16)	38(2)	34(1)	24(1)	-2(1)	8(1)	-6(1)
C(17)	32(1)	39(2)	24(1)	2(1)	5(1)	-5(1)
C(18)	27(1)	38(2)	27(1)	3(1)	7(1)	1(1)
C(19)	25(1)	30(1)	23(1)	2(1)	9(1)	-2(1)
C(20)	24(1)	31(1)	26(1)	2(1)	10(1)	3(1)
C(21)	38(2)	57(2)	38(2)	-7(2)	-2(1)	-3(1)
C(22)	31(1)	36(2)	34(1)	-9(1)	15(1)	2(1)
C(23)	32(1)	30(1)	34(1)	-7(1)	12(1)	5(1)
C(24)	33(1)	33(1)	35(1)	-11(1)	12(1)	-1(1)
C(25)	51(2)	47(2)	27(1)	-1(1)	18(1)	-2(1)
C(26)	64(2)	58(2)	29(2)	-7(2)	15(1)	-9(2)

Table S5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
for $[\text{Fe}(\text{tidf})(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
H(3B)	2052(16)	1310(40)	4020(18)	55(12)
H(4B)	1315(18)	4050(50)	2080(20)	65(13)
H(3A)	1740(14)	5810(40)	3442(16)	44(10)
H(4A)	843(19)	4850(50)	3150(20)	80(14)
H(3)	269	-425	3210	39
H(5)	-269	2673	3792	45
H(7)	865	-404	2674	34
H(8)	49	4665	3679	46
H(9A)	-642	-283	3480	69
H(9B)	-598	727	3996	69
H(9C)	-187	-398	4099	69
H(9D)	-309	314	4236	69
H(9E)	-353	-696	3721	69
H(9F)	-765	429	3618	69
H(10A)	207	6681	3525	51
H(10B)	458	6935	3000	51
H(11A)	1115	6586	4182	50
H(11B)	866	7932	3979	50
H(12A)	1312	7744	3187	51
H(12B)	1637	8201	3840	51
H(13)	2369	7119	4302	37
H(16)	3195	6315	4767	39
H(18)	3688	3074	4256	37
H(20)	3210	1889	3462	32
H(21A)	4088	4117	5351	70
H(21B)	4033	5612	5307	70
H(21C)	4322	4880	4903	70
H(21D)	4207	5622	5024	70
H(21E)	4262	4127	5067	70
H(21F)	3973	4859	5471	70
H(22A)	2925	591	2815	39

H(22B)	2482	1115	2248	39
H(23A)	2334	-994	2571	38
H(23B)	2230	-356	3139	38
H(24A)	1608	269	1962	40
H(24B)	1453	-869	2320	40
H(25A)	1572	3360	4221	60
H(25B)	2159	2998	4584	60
H(25C)	1685	2143	4639	60
H(26A)	1256	2683	1292	75
H(26B)	1878	2703	1559	75
H(26C)	1569	3967	1307	75

ANEXO 2. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA [Fe₂(tidf)(CH₃OH)₄](ClO₄)₂ (11).

Table 1. Crystal data and structure refinement for [Fe₂(tidf)(MeOH)₄](ClO₄)₂.

Identification code	aug1301	
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₂ Cl ₂ Fe ₂ N ₄ O ₁₄	
Formula weight	841.26	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c (No.15)	
Unit cell dimensions	a = 20.6903(14) Å	α = 90°.
	b = 11.0827(11) Å	β = 99.911(6)°.
	c = 16.0494(15) Å	γ = 90°.
Volume	3625.3(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.54 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.02 mm ⁻¹	
F(000)	1744	
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	4.00 to 23.01°.	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 19, -9 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	8294	
Independent reflections	2462 [R(int) = 0.040]	
Reflections with I > 2σ(I)	2154	
Completeness to theta = 23.01°	97.5 %	
T _{max.} and T _{min.}	0.780 and 0.713	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2462 / 0 / 228	
Goodness-of-fit on F ²	1.176	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.059, wR2 = 0.149	
R indices (all data)	R1 = 0.067, wR2 = 0.154	
Largest diff. peak and hole	0.70 and -0.49 e.Å ⁻³	

There is disorder of the atoms C(10 and C(11).

The hydrogen atom on O(2), involved in a hydrogen bond to O(3)', was located and refined. The hydrogen on O(3) was not located and was omitted. There is probably a hydrogen bond from O(3) to the (ClO₄) anion.

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows(20% ellipsoids)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug1301. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe	411(1)	1065(1)	445(1)	44(1)
Cl	1395(1)	4037(1)	-1553(1)	55(1)
O(1)	548(2)	-461(3)	-226(2)	44(1)
O(2)	534(3)	-2(4)	1588(3)	75(2)
O(3)	205(2)	2032(3)	-879(2)	66(1)
O(4)	1351(3)	2808(4)	-1498(3)	101(2)
O(5)	903(3)	4522(5)	-2164(3)	96(2)
O(6)	2013(2)	4390(6)	-1778(4)	108(2)
O(7)	1348(2)	4559(5)	-756(3)	85(1)
N(1)	1391(2)	1485(4)	507(3)	49(1)
N(2)	101(2)	2565(4)	1012(3)	64(1)
C(1)	1073(2)	-883(5)	-483(3)	46(1)
C(2)	1685(2)	-243(5)	-309(3)	53(1)
C(3)	2236(3)	-736(7)	-593(4)	67(2)
C(4)	2218(3)	-1810(7)	-1031(4)	66(2)
C(5)	1636(3)	-2417(6)	-1180(3)	64(2)
C(6)	1058(3)	-1990(5)	-926(3)	51(1)
C(7)	1796(3)	867(5)	159(3)	55(1)
C(8)	482(3)	-2754(5)	-1153(4)	64(2)
C(9)	2830(3)	-2307(8)	-1320(5)	97(3)
C(13)	1060(4)	-226(6)	2231(4)	88(2)
C(14)	-251(3)	3008(7)	-1043(5)	89(2)
C(10)	629(5)	3588(8)	1155(7)	47(3)
C(11)	1300(4)	3070(8)	1512(6)	45(3)a
C(12)	1654(3)	2606(5)	947(4)	72(2)a
C(10A)	542(7)	3340(15)	1589(12)	59(5)b
C(11A)	1062(8)	3611(15)	1117(11)	64(5)b

Occupancies : a 0.60 , b 0.40

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for aug1301.

Fe-O(1)	2.050(3)
Fe-N(2)	2.051(5)
Fe-O(1)'	2.065(3)
Fe-N(1)	2.067(4)
Fe-O(2)	2.161(5)
Fe-O(3)	2.352(4)
Cl-O(4)	1.369(5)
Cl-O(5)	1.393(4)
Cl-O(7)	1.422(4)
Cl-O(6)	1.443(5)
O(1)-C(1)	1.314(6)
O(2)-C(13)	1.387(8)
O(3)-C(14)	1.429(8)
N(1)-C(7)	1.283(7)
N(1)-C(12)	1.485(7)
N(2)-C(8)'	1.282(8)
N(2)-C(10A)	1.462(15)
N(2)-C(10)	1.563(10)
C(1)-C(6)	1.416(7)
C(1)-C(2)	1.436(7)
C(2)-C(3)	1.409(8)
C(2)-C(7)	1.439(8)
C(3)-C(4)	1.379(9)
C(4)-C(5)	1.364(9)
C(4)-C(9)	1.525(8)
C(5)-C(6)	1.409(8)
C(6)-C(8)	1.456(8)
C(8)-N(2)'	1.282(8)
C(10)-C(11)	1.520(14)
C(11)-C(12)	1.361(10)
C(10A)-C(11A)	1.45(2)
O(1)-Fe-N(2)	169.69(15)
O(1)-Fe-O(1)'	81.89(14)
N(2)-Fe-O(1)'	88.50(16)
O(1)-Fe-N(1)	89.33(16)

N(2)-Fe-N(1)	100.07(19)
O(1)′-Fe-N(1)	170.79(16)
O(1)-Fe-O(2)	89.29(17)
N(2)-Fe-O(2)	93.8(2)
O(1)′-Fe-O(2)	86.36(16)
N(1)-Fe-O(2)	96.34(18)
O(1)-Fe-O(3)	85.51(14)
N(2)-Fe-O(3)	90.54(18)
O(1)′-Fe-O(3)	88.56(13)
N(1)-Fe-O(3)	87.99(15)
O(2)-Fe-O(3)	173.20(14)
O(4)-Cl-O(5)	112.4(3)
O(4)-Cl-O(7)	109.4(3)
O(5)-Cl-O(7)	108.8(3)
O(4)-Cl-O(6)	110.9(4)
O(5)-Cl-O(6)	106.9(4)
O(7)-Cl-O(6)	108.3(3)
C(1)-O(1)-Fe	130.9(3)
C(1)-O(1)-Fe′	130.8(3)
Fe-O(1)-Fe′	98.11(14)
C(13)-O(2)-Fe	133.9(5)
C(14)-O(3)-Fe	121.5(4)
C(7)-N(1)-C(12)	116.2(5)
C(7)-N(1)-Fe	124.6(4)
C(12)-N(1)-Fe	119.1(4)
C(8)′-N(2)-C(10A)	107.3(7)
C(8)′-N(2)-C(10)	120.7(5)
C(10A)-N(2)-C(10)	30.3(6)
C(8)′-N(2)-Fe	125.9(4)
C(10A)-N(2)-Fe	123.2(7)
C(10)-N(2)-Fe	112.9(5)
O(1)-C(1)-C(6)	121.2(5)
O(1)-C(1)-C(2)	120.8(5)
C(6)-C(1)-C(2)	117.9(5)
C(3)-C(2)-C(1)	118.7(5)
C(3)-C(2)-C(7)	115.8(5)
C(1)-C(2)-C(7)	125.5(5)
C(4)-C(3)-C(2)	123.1(6)

C(5)-C(4)-C(3)	117.5(6)
C(5)-C(4)-C(9)	121.5(7)
C(3)-C(4)-C(9)	121.0(7)
C(4)-C(5)-C(6)	123.4(6)
C(5)-C(6)-C(1)	119.3(5)
C(5)-C(6)-C(8)	115.5(5)
C(1)-C(6)-C(8)	125.2(5)
N(1)-C(7)-C(2)	128.8(5)
N(2)′-C(8)-C(6)	128.0(5)
C(11)-C(10)-N(2)	110.6(7)
C(12)-C(11)-C(10)	116.9(9)
C(11)-C(12)-N(1)	116.0(6)
C(11A)-C(10A)-N(2)	103.3(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

‘ -x,-y,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug1301. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe	46(1)	34(1)	47(1)	-2(1)	-7(1)	-4(1)
Cl	53(1)	66(1)	43(1)	6(1)	-1(1)	2(1)
O(1)	40(2)	38(2)	51(2)	-9(2)	-3(2)	-3(2)
O(2)	94(4)	65(3)	53(3)	11(2)	-24(2)	-18(2)
O(3)	81(3)	44(2)	60(2)	18(2)	-20(2)	-9(2)
O(4)	147(5)	63(3)	105(4)	9(3)	51(3)	13(3)
O(5)	123(4)	76(3)	73(3)	4(3)	-33(3)	10(3)
O(6)	81(3)	130(5)	117(4)	2(4)	31(3)	-13(3)
O(7)	105(3)	99(4)	50(2)	-6(2)	9(2)	-5(3)
N(1)	48(2)	43(2)	50(2)	6(2)	-13(2)	-15(2)
N(2)	60(3)	39(3)	81(3)	-21(2)	-19(3)	5(2)
C(1)	46(3)	54(3)	32(3)	5(2)	-4(2)	5(2)
C(2)	50(3)	65(4)	38(3)	10(3)	-2(2)	-2(3)
C(3)	48(3)	100(5)	52(3)	21(4)	6(3)	6(3)
C(4)	65(4)	86(5)	46(3)	17(3)	9(3)	24(4)
C(5)	83(4)	71(4)	37(3)	7(3)	7(3)	25(3)
C(6)	61(3)	54(3)	35(3)	-1(2)	-3(2)	12(3)
C(7)	44(3)	69(4)	47(3)	11(3)	-5(2)	-14(3)
C(8)	79(4)	47(3)	57(3)	-18(3)	-14(3)	16(3)
C(9)	77(5)	143(7)	78(5)	31(5)	32(4)	47(5)
C(13)	124(6)	59(4)	65(4)	9(3)	-26(4)	0(4)
C(14)	78(4)	79(5)	96(5)	37(4)	-20(4)	-2(4)
C(12)	62(4)	48(3)	91(4)	6(3)	-25(3)	-20(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug1301.

	x	y	z	U(eq)
H(2B)	360(40)	-370(80)	1460(60)	90
H(3)	2640	-308	-478	80
H(5)	1619	-3166	-1470	77
H(7)	2228	1185	217	66
H(8)	547	-3482	-1440	77
H(9A)	3197	-1752	-1150	146
H(9B)	2748	-2393	-1937	146
H(9C)	2938	-3097	-1058	146
H(9D)	2725	-3076	-1614	146
H(9E)	3175	-2435	-827	146
H(9F)	2984	-1731	-1705	146
H(13A)	921	-772	2647	131
H(13B)	1213	535	2507	131
H(13C)	1417	-601	1994	131
H(14A)	-270	3289	-1626	133
H(14B)	-109	3671	-651	133
H(14C)	-687	2732	-966	133
H(10A)	647	3997	611	56
H(10B)	505	4194	1553	56
H(11A)	1564	3715	1835	54
H(11B)	1239	2425	1918	54
H(12A)	2104	2441	1248	86
H(12B)	1686	3229	514	86
H(10C)	317	4085	1722	71
H(10D)	716	2912	2122	71
H(11C)	1298	4320	1395	77
H(11D)	844	3885	551	77
H(12C)	1948	3006	606	86
H(12D)	1920	2386	1499	86
Hydrogen bonds with $H \cdots A < r(A) + 2.000$ Angstroms and $\langle DHA \rangle > 110^\circ$.				
D-H	d(D-H)	d(H...A)	$\langle DHA \rangle$	d(D...A) A
O2-H2B	0.56	2.29	171	2.845 O3 [-x, -y, -z]

ANEXO 3. CÁLCULOS DE MOMENTO MAGNÉTICO EFETIVO

1. Susceptibilidade magnética (χ)^{51,52}

Quando um material é submetido à ação de um campo magnético externo (H_o), a densidade das linhas de força do campo no interior do material (indução magnética, B) é dada por:

$$B = H_o + 4\pi M \quad (1)$$

onde M é a magnetização do material, ou seja, o momento magnético global por unidade de volume, e o produto $4\pi M$ é a contribuição do campo magnético gerado pelo material para o campo local.

Dividindo-se a expressão (1) por H_o , e desconsiderando o caráter direcional das grandezas vetoriais, temos:

$$\frac{B}{H_o} = 1 + 4\pi \frac{M}{H_o} \quad (2)$$

onde a razão B/H_o é chamada de permeabilidade magnética do material (P), isto é, sua magnitude exprime a facilidade, ou não, do material ser magnetizado pelo campo magnético externo. A relação M/H_o é a susceptibilidade magnética do material por unidade de volume (χ_v). Portanto, a expressão (2) pode ser reescrita como:

$$P = 1 + 4\pi \chi_v \quad (3)$$

Valores negativos de χ_v implicam em $P < 1$ e indicam que a densidade de linhas de força do campo magnético no material analisado é menor do que no vácuo, identificando, assim, um efeito diamagnético. Valores positivos de χ_v ($P > 1$) apontam para uma intensidade do campo magnético no interior do material analisado maior do que no vácuo, indicando um efeito paramagnético.

A susceptibilidade magnética por unidade de volume (χ_v) pode ser convertida em susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_g) através da relação:

$$\chi_g = \frac{\chi_v}{d} \quad (4)$$

onde d é a densidade do material. Chega-se à susceptibilidade magnética molar (χ_M) pela equação:

$$\chi_M = \chi_g M \quad (5)$$

onde M é a massa molar do material.

A susceptibilidade magnética é uma grandeza adimensional, entretanto, na maioria das vezes, χ_v é expressa em $emu\ cm^{-3}$, onde 1 *emu* (electromagnetic units) corresponde, neste caso, a 1 cm^3 . Da mesma forma, χ_g e χ_M são expressas em $emu\ g^{-1}$ (1 *emu* = 1 g) e $emu\ mol^{-1}$ (1 *emu* = 1 mol), respectivamente.

Para medidas de susceptibilidade magnética em solução, o valor medido é denominado χ_s , isto é, a susceptibilidade magnética por volume da solução, considerando contribuições tanto do composto de interesse quanto do solvente

em que este composto está dissolvido. O valor de χ_g do soluto pode ser calculado a partir de χ_s através da expressão:

$$\chi_s = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_o} \right) \chi_g + \left(\frac{m_o}{m_1 + m_o} \right) \chi_o \quad (6)$$

onde:

m_1 = massa do soluto (material de interesse)

m_o = massa do solvente

χ_g = susceptibilidade magnética do soluto por unidade de massa

χ_o = susceptibilidade magnética do solvente por unidade de massa

O valor de χ_M poderá ser calculado a partir do valor de χ_g pela expressão

(5).

A presença de camadas eletrônicas internas preenchidas (elétrons emparelhados) faz com que o diamagnetismo seja uma propriedade intrínseca de todos os materiais, fazendo com que a contribuição diamagnética, mesmo que pequena, seja considerada em todas as determinações de susceptibilidade magnética. A correção diamagnética, por sua vez, também recebe fatores de correção que consideram variações nas susceptibilidades diamagnéticas, em função do ambiente químico de cada tipo de átomo (correções constitutivas, λ). As correções diamagnéticas (χ_D) da susceptibilidade também envolvem a subtração da contribuição diamagnética do tubo de quartzo que contém a amostra.

Feitas estas considerações, vamos tomar como exemplo o cálculo de χ_M para o composto $[\text{Fe}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**). Consideremos os dados empregados neste cálculo:

$$m_1 = \text{massa do soluto} = 0,00173 \text{ g}$$

$$m_o = \text{massa de metanol (em 200 } \mu\text{L, d} = 0,7919 \text{ g cm}^{-3}) = 0,1584 \text{ g}$$

$$\chi_o = \chi_v(\text{MeOH})^{53}/d = -0,515 \times 10^{-6} \text{ emu cm}^{-3} / 0,7919 \text{ g cm}^{-3} = -0,651 \times 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$$

$$\chi_D (\text{tubo vazio}) = -0,391 \times 10^{-6} \text{ emu cm}^{-3} (\text{valor médio})$$

$$\chi_s (\text{tubo vazio} + \text{solução}) = -0,829 \times 10^{-6} \text{ emu cm}^{-3} (\text{valor médio})$$

$$\chi_s (\text{solução}) = -0,829 \times 10^{-6} - (-0,391 \times 10^{-6}) \text{ emu cm}^{-3} = -0,438 \times 10^{-6} \text{ emu cm}^{-3}$$

Aplicando a expressão (**6**) para calcular χ_g :

$$-0,438 \times 10^{-6} = \left(\frac{1,73 \times 10^{-3}}{0,1601} \right) \chi_g + \left(\frac{0,1584}{0,1601} \right) (-0,651 \times 10^{-6})$$

$$\chi_g = 1,91 \times 10^{-5} \text{ emu g}^{-1}$$

Sendo a massa molar de $[\text{Fe}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) $712,85 \text{ g mol}^{-1}$, calculamos χ_M aplicando a equação (**5**):

$$\chi_M = 1,91 \times 10^{-5} \text{ emu g}^{-1} \times 712,85 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\chi_M = 1,36 \times 10^{-2} \text{ emu mol}^{-1}$$

Este valor de χ_M deverá ser corrigido pela contribuição diamagnética do composto, que, por sua vez, deverá ser corrigida pela correção constitutiva total da molécula. Devemos então calcular estes fatores de correção.

(a) Cálculo da correção diamagnética molar de $[\text{Fe}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

A correção diamagnética molar total do composto consiste na soma das contribuições diamagnéticas molares de todos os átomos que fazem parte do complexo. Estas correções diamagnéticas molares atômicas, e também as correções constitutivas, são tabeladas.^{54,55} Para $[\text{Fe}(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) ($\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_{13}\text{Fe}$) temos:

$$\chi_D = [24 \times \chi_D(\text{C})] + [34 \times \chi_D(\text{H})] + [4 \times \chi_D(\text{N})] + [5 \times \chi_D(\text{O})] + [1 \times \chi_D(\text{Fe}^{2+})] + [2 \times \chi_D(\text{ClO}_4^-)]$$

$$\chi_D = \{[24 \times (-6,0)] + [34 \times (-2,9)] + [4 \times (-5,6)] + [5 \times (-4,6)] + [1 \times (-13)] + [2 \times (-64)]\} \times 10^{-6}$$

$$\chi_D = - 3,69 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$$

(b) Cálculo da correção constitutiva

$$\lambda = [12 \times \lambda(\text{C}_{\text{anel}})] + [4 \times \lambda(\text{C}=\text{N})]$$

$$\lambda = \{[12 \times (-0,26)] + (4 \times 8,2)\} \times 10^{-6}$$

$$\lambda = 2,99 \times 10^{-5} \text{ emu mol}^{-1}$$

O valor corrigido de χ_D pode ser então obtido como:

$$\chi_D = [(-3,69 \times 10^{-4}) + (2,99 \times 10^{-5})] \text{ emu mol}^{-1}$$

$$\chi_D = - 3,39 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$$

Portanto, a susceptibilidade magnética molar χ_M pode ser finalmente corrigida:

$$\chi_M (\text{corr}) = [1,36 \times 10^{-2} - (- 3,39 \times 10^{-4})] \text{ emu mol}^{-1}$$

$$\chi_M (\text{corr}) = 1,39 \times 10^{-2} \text{ emu mol}^{-1}$$

Normalmente, os valores de χ_M são divididos pelo número de centros paramagnéticos presentes no composto. Se **(8)** fosse um complexo binuclear, por exemplo, o valor de χ_M calculado deveria ser dividido por dois e expresso como χ_M/mol de centros paramagnéticos.

2. Momento magnético (μ)^{52,53}

O paramagnetismo é um fenômeno resultante da interação positiva entre os momentos angulares dos elétrons e o campo magnético externo aplicado e esta interação gera momentos de dipolo magnético. No caso do diamagnetismo, o campo magnético aplicado causa o surgimento de um campo magnético induzido no interior da amostra cujo momento de dipolo magnético resultante tem sentido contrário ao do campo externo, opondo-se a ele. Tanto o momento magnético quanto o momento angular são grandezas vetoriais e são constituídos por duas componentes: a componente orbital (μ_L , momento magnético orbital e L , momento angular orbital) e a componente de spin (μ_S , momento magnético de spin e S , momento angular de spin).

Há sistemas paramagnéticos em que a contribuição do momento angular orbital é eliminada, e considera-se somente a interação entre o momento angular de spin e o campo magnético aplicado. Estes sistemas são denominados “*spin-only*”. O momento magnético efetivo (μ_{ef}) considera todas as interações de momento, angular e de spin, com o campo magnético externo e é calculado a partir de valores experimentais de χ_M e de temperatura. A expressão simplificada para o cálculo de μ_{ef} está apresentada na equação (7).

$$\mu_{ef} = 2,828\sqrt{\chi_M T}$$

onde μ_{ef} é expresso em magneton de Bohr (μ_B , $1\mu_B = 9,3 \times 10^{-21}$ erg G⁻¹).

Para calcular o momento magnético efetivo para o produto [Fe(tidf)(H₂O)₂](ClO₄)₂•H₂O (8), basta resolver a equação (7) para este composto (T = 293,15 K):

$$\mu_{ef} = 2,828\sqrt{(1,39 \times 10^{-2})293,15}$$

$$\mu_{ef} = 5,72 \mu_B$$

ANEXO 4. TABELA GERAL DE DADOS REFERENTES AOS PRODUTOS (1), (2), (3), (6), (7), (8), (9) E (10).

Complexo	Cor	λ (nm)	$\nu(\text{C}=\text{N})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C}-\text{O})$ (cm^{-1})	E_{pa} (V)	ΔE_{p} (mV)	μ_{ef} (μ_{B})	$\Delta EQ/\delta$ (mm s^{-1})	íon molec. (m/z)
$[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1)	amarelo	-	1640	1542	-	-	-	-	-
$[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)	amarelo	210, 249, 358	-	-	+ 1,13	-	-	-	-
$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$ (tadf) (3)	Incolor	-	-	-	-	-	-	-	-
$[\text{VO}(\text{tadf})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6)	marrom claro	-	-	-	-	-	-	-	-
$[\text{Fe}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (7)	marrom avermelhado	216, 248, 367	1655	1540	-	-	-	-	523
$[\text{Fe}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)	marrom avermelhado	210, 250, 356	1653	1542	+ 0,28	100	5,72	2,48/1,10	-
$[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (9)	vermelho- tijolo	217, 255, 396, 510, 707	1644	1555	+ 0,82	80	1,78	-	470
$[\text{VO}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (10)	laranja	216, 260, 396, 512	1637	1555	+ 0,88	100	1,72	-	-